

ISSN 0375-



ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

# РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ТОМ XXI  
ВЫП. 4(76)  
Декабрь 1984

ТАРТУ

ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

# РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ТОМ XXI  
ВЫП. 4(76)  
Декабрь 1984

ТАРТУ

**Редакционная коллегия:**

**В.А. Пальм (отв. редактор)**

**А. Тальвик**

**И. Коппель**

УДК 543.422.4 + 547.515  
ЦИКЛИЧЕСКИЕ НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ КЕТОНЫ. IV.\* ОТНОСИТЕЛЬНАЯ  
ОСНОВНОСТЬ АРИЛИДЕНПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗОЦИКЛОАЛКАНОВ И  
ИХ ГЕТЕРОАНАЛОГОВ

В.Д.Орлов, Ю.Н.Суров, Е.И.Михедькина, О.А.Нодельман,

А.Д.Базавлук, В.Ф.Лаврушин

Харьковский государственный университет им. А.М.Горького,

Кафедра органической химии, Харьков, 310077

Поступило 11 сентября 1984 г.

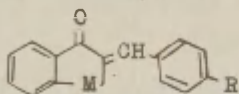
Методом ИК спектроскопии по смещению частоты валентных колебаний гидроксильной группы фенола, участвующего в Н-ассоциации с кетонами, оценена относительная основность I-инданона, бенз[в]фуран-3(2H)-она, бенз[в]-тиофен-3(2H)-она, I-тетралона, 4-фенил-I-тетралона, I-хроман-4-она, I-тиохроман-4-она, I-селенохроман-4-она I-бензосуберона, I-гомохроман-5-она и I-тиогомохроман-5-она, а также их арилиденовых производных. Все соединения рассмотрены с общей позиции - как аналогичные  $\pi$ -системы, возмущенные различными мостиковыми группами. Такой подход показал, что одним из основных факторов, определяющих протоноакцепторные свойства соединений, является степень аcopланарности их молекул. Установлено, что с ростом размеров цикла основность кетонов падает. Аналогичный эффект вызывает введение мостиковых групп, содержащих гетероатом, что связано с понижением общей полярности молекул. Оценена и сопоставлена проводимость электронных влияний изученных  $\pi$ -систем.

За последние годы накоплен большой экспериментальный

---

\* - Предыдущее сообщение см. <sup>1</sup>.

материал по исследованию основности различных циклических непредельных кетонов методом ИК спектроскопии<sup>2-7</sup> по сдвигу полосы валентных колебаний фенола, Н-ассоциированного с карбонильными соединениями -  $\Delta\nu_{\text{OH}}$ ). Продолжением этих исследований является настоящая работа, в которой систематизированы и обсуждены значения  $\Delta\nu_{\text{OH}}$  десяти рядов соединений общей формулы:



, М и R представлены в таблице I.

Общим признаком исследуемых кетонов является наличие одинаковой  $\mathcal{H}$ -системы, тождественной  $\mathcal{H}$ -системе халконов (М отсутствует). Но в отличие от последних, существующих в виде смеси  $\alpha$ -конформеров, соотношение которых зависит от фазового состояния кетона, температуры, растворителя и определено в редких случаях, представленные в таблице I соединения характеризуются фиксированной  $\alpha$ -цис-конформацией. Такой выбор объектов позволяет устранить фактор  $\alpha$ -конформационной неопределенности и более однозначно решать вопрос о влиянии заместителя R и мостиковой группы М на свойства исследуемых кетонов.

Известно<sup>8</sup>, что кротоновая конденсация (в равной степени как и любой иной метод синтеза ароматических  $\alpha, \beta$ -непредельных кетонов, предполагающий участие кислых либо щелочных катализаторов<sup>\*</sup>) является стереоспецифической реакцией и приводит к образованию исключительно транс-конъюгированных систем. В реакциях циклоалканонов и их гетероаналогов с ароматическими альдегидами эта стереоспецифичность должна обуслови-

\* - Известна работа<sup>9</sup>, в которой сообщалось о транс-цис-изомеризации халкона в присутствии полифосфорной кислоты. Аномальность этого факта очевидна, поэтому в нашей лаборатории были воспроизведены условия описанного в<sup>9</sup> эксперимента; во всех случаях возвращался неизменный транс-халкон.

вать образование Е-изомеров\*. В работах <sup>2,10</sup> обращалось внимание на то, что в ИК спектрах Е-изомеров соединений I, III, V и VII рядов наблюдается достаточно интенсивная и характеристичная полоса внеплоскостных деформационных колебаний  $\beta$ -СН связи в области 952-985 см<sup>-1</sup>. Аналогичная полоса имеет место в спектрах кетонов остальных рядов (IV - 964-972, VI - 965-970, VIII - 957-966, IX - 975-984, X - 945-952 см<sup>-1</sup>), что подтверждает транс-конфигурацию их циннамоильного фрагмента (независимо это подтверждается результатами измерений дипольных моментов <sup>10</sup>).

Выбор в настоящей работе величины  $\Delta\nu_{\text{ОН}}$  как основной характеристики Н-комплексов, образуемых исследуемыми кетонами с фенолом, обусловлен тем, что как обстоятельно показано в недавнем обзоре <sup>11</sup>, именно величина  $\Delta\nu_{\text{ОН}}$  является характеристикой прочности отдельного водородного мостика, мало зависит от соотношения компонентов и, напротив, чрезвычайно чувствительна к структурным изменениям в этих компонентах. В силу этого ее применение в качестве меры протоноакцепторности кетонов более оправдано, нежели применение величин констант ассоциации, так как для используемых нами условий эксперимента последние характеристики отразят своего рода "брутто-эффект", включающий наряду с прочностью Н-комплекса и энергией его взаимодействия с молекулами основания, находящимися в избытке. Неопределенность последнего эффекта делает, по нашему мнению, значения констант ассоциации, определяемые при условии избытка основания, менее удачными обобщающими характеристиками по сравнению с величинами  $\Delta\nu_{\text{ОН}}$ .

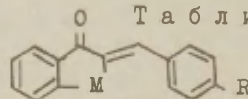
Анализ найденных значений  $\Delta\nu_{\text{ОН}}$  (таблица I) позволяет отметить две общие тенденции. Во-первых, в каждой группе кетонов (т.е. при разных мостиках M) основность соединений меняется достаточно сложно и неадекватно другим группам. Во-вторых, каждому ряду соединений (разные R) характерно прояв-

---

\* - В случае 2-арилиденпроизводных бенз[в]фуран-3(2H)-она (M = O), бенз[в]тиофен-3(2H)-она (M = S) и 3-арилиден-1-селенохроман-4-онов (M = SeCH<sub>2</sub>) та же транс-конфигурация циннамоильного фрагмента должна обозначаться как Z-изомер.



Таблица I  
 Величины  $\Delta\nu_{\text{OH}}$  фенола,  
 ассоциированного с кетонами общей формулы:



№ групп- пы	№ ряда	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
	M R	CH <sub>2</sub>	S	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	CNPh-CH <sub>2</sub>	OCH <sub>2</sub>	SCN <sub>2</sub>	SeCH <sub>2</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	S(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>
а	ж)	224	170	210	-	192	181 <sup>т)</sup>	164	205	199	199
б	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	308	227	251	233	252	210	201	232	204	199
в	OCH <sub>3</sub>	268	188	228	208	222	188	181	208	193	187
г	CH <sub>3</sub>	258	185	210	192	208	184	176	204	187	184
д жж	H	256	180	210	192	198	182 <sup>ф)</sup>	174	202	185	178 <sup>г)</sup>
е	Cl	239	182	205	190	188	166	172	190	180	175
ж	мета-Cl	240	-	197	-	-	-	-	-	-	-
з	Br	240	163	198	-	181	169	177	-	183	178
и	NO <sub>2</sub>	130	139	141	159	129	146	161	160	151	154

Примечания: ж - Исследованы бициклические кетоны, у которых группа  $=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{R}$  отсутствует.  
 жж) - Значение  $\Delta\nu_{\text{OH}}$  соединения с  $\text{M} = \text{O}$  [2-бензилиденбенз[в]фуран-3(2H)-она] равно  $253 \text{ см}^{-1}$ .  
 т), ф) и г) - Диокиси этих соединений имеют значения  $\Delta\nu_{\text{OH}}$  равные 119, 128 и  $122 \text{ см}^{-1}$ , соответственно.

ление линейной зависимости между величинами  $\Delta\nu_{\text{ОН}}$  и электронными свойствами R.

Остановимся на первой особенности и ее обсуждение начнем с группы "а". Для бензоциклоалканонов (Iа, IIа, IIIа) значения  $\Delta\nu_{\text{ОН}}$  убывают с ростом размеров гидрированного цикла. Такая закономерность свидетельствует, по нашему мнению, о том, что с ростом размеров цикла усиливается его акопланарность. Это сопровождается выходом группы C=O из плоскости сопряженного бензольного ядра и, как следствие, ослаблением взаимодействия с ним. Действительно, по мнению <sup>12</sup>, из УФ спектральных характеристик 1-инданона (Iа), 1-тетралона (IIа) и 1-бензосуберона (IIIа) следует, что группа C=O образует с бензольным кольцом двугранный угол  $\varphi$  равный 17, 22 и 39°, соответственно. Принятая в <sup>12</sup> оценка конформации является весьма приближенной, о чем свидетельствует и представленный в ней для 1-тетралона альтернативный угол  $\varphi$  равный 34°, но тенденцию в характере изменений  $\varphi$  в этой группе кетонов она, вероятнее всего, отражает правильно.

Усиление акопланарности молекул должно иметь место и при переходе от Уа к IХа и от Па к УПа и Ха. Вместе с тем значения  $\Delta\nu_{\text{ОН}}$  возрастают (таблица 1). Более того, основность бициклических кетонов с гетероатомами O и S ниже, чем их углеводородных аналогов, хотя гетероатомы находятся в орто-положении к группе C=O и должны оказывать на нее электронодонорное влияние. Так как аналогичные явления наблюдаются и в других группах соединений, то возможные причины, обуславливающие эти факты, будут обсуждены ниже.

Введение бензилиденового радикала (соединения группы "д") существенно меняет конформацию бицикла в связи с появлением в нем нового  $sp^2$ -центра. Так, по данным рентгеноструктурного анализа <sup>13</sup> в молекуле Id бицикл практически плоский (в соединении Ia он имеет конвертную конформацию). Рост напряженности цикла при таком уплощении сопровождается существенным отклонением валентных углов от нормальных. Так, внутренний угол при группе C=O составляет  $\sim 107,2^\circ$ , что, в свою очередь, определяет существенную регибридизацию ее атома углерода, усиление ее полярности (о чем свидетельствует и по-



вышенное значение дипольного момента соединения Iд (таблица 2). Эти эффекты дополняются электронодонорным влиянием бензилиденового радикала, что и определяет значительный рост величин  $\Delta\nu_{\text{OH}}$  при переходе от Ia к Iд.

Аналогичное замещение в ряду бенз[в]тиофен-3(2H)-она(II) сопровождается меньшим ростом значений  $\Delta\nu_{\text{OH}}$  (ср. Па и Пд, табл. 1), что, вероятно, отражает и меньшую (вследствие большего атомного радиуса серы) конформационную перестройку бицикла.

В молекулах, бицикл которых содержит шестичленное гидрированное кольцо (ряды III-VII), появление бензилиденового радикала должно также способствовать уплощению бензоильного фрагмента. Так, по данным <sup>14</sup> акомпланарность бицикла в 2-бензилиден-1-тетралоне (IIIд) в основном обусловлена выходом из плоскости ароматического ядра группы  $\text{CH}_2$  (двугранный угол между  $\text{C}_6\text{H}_4$ - и  $\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}$ -фрагментами молекулы составляет  $136,2^\circ$ ). Что же касается группы  $\text{C}=\text{O}$ , то она выведена из плоскости аннелированного бензоильного ядра на угол  $11,8^\circ$ , т.е. заметно меньше, чем в самом 1-тетралоне ( $22^\circ$ ) (сопоставляемые углы определены для разных агрегатных состояний молекул, но достаточно жесткая структура бицикла позволяет допустить, что изменения этих параметров при растворении вещества будут невелики). Уплощение бицикла отмечалось также при обсуждении УФ спектров соединений Уа-УIIа и Уд-УIIд <sup>15</sup>.

Следовало ожидать, что эффект уплощения бензоильного фрагмента, отмеченный выше, будет способствовать росту основности. Такая тенденция слабо проявляется в случае соединений Уд-УIIд, и она, вероятно, отражает тот факт, что эндо-гетероатом сопряжен с группой  $\text{C}=\text{O}$ , вследствие чего его влияние на основность возрастает при уплощении бицикла. Вместе с тем бензилиденный радикал создает некоторую заслоненность карбонильной группе, что должно негативно сказываться на ее Н-комплексообразовании с объемной молекулой фенола. Совокупность этих факторов и определяет характер изменений величин  $\Delta\nu_{\text{OH}}$ .

Анализируя значения  $\Delta\nu_{\text{OH}}$  кетонов с семичленным циклом (ср. УIIа-Ха с УIIIд-Хд), можно прийти к заключению, что стерические препятствия, создаваемые бензилиденным радикалом, иг-

Т а б л и ц а 2

Значения  $\nu_{C=O}$  ( $\text{см}^{-1}$ , в  $\text{CCl}_4$ ), дипольных моментов ( $\mu$  в Д, бензол,  $25^\circ\text{C}$ ), интегральных интенсивностей ( $I_{C=O} \cdot 10^4$  моль  $\cdot \text{л} \cdot \text{см}^{-1}$ , в  $\text{CCl}_4$ ) и  $\Delta\nu_{OH}$  ( $\text{см}^{-1}$ ).

Группа	Ряд Свой- ство	I	II	III	У	UI	UI	UШ	IX	X
"а"	$\nu_{C=O}$	1725	1705	1695	1693	1692	1682	1685	1689	1189
	$\mu$	3,30	2,18	3,01	2,19	2,06	2,07	-	2,28	1,64
	$\Delta\nu_{OH}$	224	170	210	192	181	164	205	199	199
"д"	$\nu_{C=O}$	1704	1685	1679	1677	1670	1668	1675	1678	1678
	$\mu$	3,52	2,41	3,21	2,71	2,22	2,14	2,91	3,07	2,41
	$I_{C=O}$	1,43	1,12	0,50	1,28	0,85	0,72	0,95	0,60	0,84
	$\Delta\nu_{OH}$	256	180	210	198	182	174	202	186	178

рают доминирующую роль в понижении основности этих соединений.

Включение гетероатома в бицикл соединений группы "д", также как и для группы "а", независимо от размеров гетероцикла, понижает основность. Поскольку гетероатом сопряжен с группой  $C=O$ , то можно было бы ожидать противоположного эффекта. Какого-либо специфического взаимодействия фенола с гетероатомом нами не обнаружено: спектральные кривые производных бензоциклоалканонов и их гетероаналогов подобны. Кроме того, в соединениях групп "б" и "в", у которых заместитель R содержит столь же основные гетероатомы, их взаимодействия с фенолом не наблюдалось. У соединений групп "а" и "д" отсутствует прямая зависимость между величинами  $\Delta\nu_{OH}$ ,  $\nu_{C=O}$ ,  $I_{C=O}$  и  $\mu$  (таблица 2). В этом отражается сложная взаимосвязь электронных и конформационных эффектов, действующих в исследуемых молекулах и по-разному проявляющихся в их свойствах. Можно предположить, что поляризация группы  $C=O$  и общая полярность молекул кетонов, несомненно играющие важную роль при их Н-ассоциации с фенолом, перекрываются другими факторами, в частности, такими, как стерические препятствия комплексообразованию, конформационные перестройки бицикла под влиянием разных размеров и электронного характера мостиковых групп М.

В примечании к таблице 1 представлены значения  $\Delta\nu_{OH}$  не-

Т а б л и ц а 3

Параметры корреляционных уравнений  
Уравнение 1:  $\Delta\nu_{\text{OH}} = m\beta + C$

№ ряда	M	m	C	К.к. а)	$S_o$ б)	n в)
I	$\text{CH}_2$	-59	254	0,98	5	7
II	S	-50	181	0,94	5	6
III	$\text{CH}_2\text{-CH}_2$	-46,5	210	0,99	3	7
IV	$\text{CHPh-CH}_2$	-45	195	0,99	3	6
V	$\text{O-CH}_2$	-65	199	0,99	4	6
VI	$\text{S-CH}_2$	-39	180	0,99	3	6
VII	$\text{Se-CH}_2$	-25	177	0,92	3	6
VIII	$\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$	-44	197	0,99	3	6
IX	$\text{O-CH}_2\text{-CH}_2$	-20	186	0,98	3	6
X	$\text{S-CH}_2\text{-CH}_2$	-22	177	0,98	3	6

а) К.к. - коэффициент корреляции. б)  $S_o$  - общая дисперсия.  
в) n - число точек для корреляции.

скольких диоксидов серосодержащих соединений. Отчетливо видно, что резкое усиление электроноакцепторных свойств мостиковой группы M, наблюдающееся при окислении S до  $\text{SO}_2$  сопровождается столь же резким снижением основности. В этом случае электронные эффекты мостика M явно доминируют над конформационными.

Для оценки проводимости электронных влияний в молекулах I-X был осуществлен корреляционный анализ величин  $\Delta\nu_{\text{OH}}$  как по однопараметровым уравнениям 1 и 2 с  $\beta^-$  (константы Брауна<sup>16</sup>) и  $\beta^0$ -параметрами, соответственно, так и по двухпараметровому уравнению 3 Юкава-Цуно (параметры  $\beta^0$  и  $\beta_R^+$  взяты из<sup>17</sup>).

Полученные результаты, прежде всего, свидетельствуют о том, что наилучшее описание электронных свойств изучаемых  $\alpha, \beta$ -непредельных кетонов достигается при использовании

$$\text{Уравнение 2: } \Delta \nu_{\text{OH}} = m^{\circ} \sigma^{\circ} + C$$

№ ряда	M	m	C	K.к.	S°	n
I	CH <sub>2</sub>	-51	256	0,97	7	7
II	S	-61	187	0,93	6	7
III	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	-89	211	0,95	6	7
IV	OHPh-CH <sub>2</sub>	-54	200	0,89	8	6
V	O-CH <sub>2</sub>	-93	206	0,96	7	7
VI	S-CH <sub>2</sub>	-43	180	0,98	2	7
VII	Se-CH <sub>2</sub>	-26	180	0,87	6	7
VIII	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	-54	203	0,93	4	6
IX	O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	-39	187	0,95	5	7
X	S-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	-33	182	0,96	4	7

$$\text{Уравнение 3: } \Delta \nu_{\text{OH}} = A \sigma^{\circ} + B \sigma_{\text{R}}^{\circ} + C$$

№ ряда	M	A	B	C	K.к.	S <sub>O</sub>	SA	SB	n
I	CH <sub>2</sub>	-44	-23	251	0,93	6	14	8	7
II	S	-31	-24	177	0,84	10	25	13	6
III	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	-34	-18	210	0,99	1	2	1	6
IV	CHPh-CH <sub>2</sub>	-39	-16	193	0,98	3	5	4	6
V	O-CH <sub>2</sub>	-82	-13	198	0,99	4	6	5	6
VI	S-CH <sub>2</sub>	-42	-8	178	0,99	3	7	4	6
VII	SeCH <sub>2</sub>	-4	-17	172	0,96	4	10	5	6
VIII	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	-40	-9	199	0,99	4	13	6	5
IX	O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	-14	-9	184	0,99	2	4	2	6
X	SCH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	-15	-9	179	0,99	2	5	2	6

уравнений I и 3, учитывающих не только индукционные, но и резонансные эффекты заместителей R. Следует также отметить, что чувствительность величин  $\Delta\nu_{OH}$  к влиянию заместителей R, наблюдаемая в соединениях разных рядов, практически одинаково отражается уравнениями 1-3. По характеру изменений  $m$ ,  $m^0$ , A и B исследуемые ряды соединений могут быть расположены в следующей последовательности:  $Y > I \geq II > III \approx IV \geq VI \approx VII > VIII \approx IX \approx X$ . Основным фактором, определяющим эту последовательность, по нашему мнению, является степень акопланарности циннамоильного фрагмента в молекулах различных рядов. Соединения с максимально высокой электронной проводимостью - производные 1-хроманона-4 (Y), 1-инданона (I) и бенз[в]тиофен-3(2H)-она (II) - имеют практически плоскую структуру. Далее акопланарность циннамоильного фрагмента закономерно возрастает и обусловлено это тем, что усиливается акопланарность гидрированного цикла, имеющего общую с циннамоилом группировку атомов ( $-CO-C=$ ).

В работе <sup>18</sup> на примере 2-арилиден-4-фенил-I-тетралонов (ряд IV) удалось показать, что с ростом электронодонорных свойств заместителя R не только усиливается его сопряжение с карбонильной группой, но одновременно уплощается циннамоильный фрагмент и связанный с ним цикл. Эту особенность сопряженных систем удастся контролировать по изменениям значений вицинальных констант спин-спинового взаимодействия ( $J$ ) протонов мостиковой группы  $CNPh-CH_2$ ; причем оказалось, что в этом ряду соединений замена  $R = NO_2$  на  $R = N(CH_3)_2$  сопровождается изменением двугранного угла в группе  $CNPh-CH_2$  на  $10-20^\circ$ . К сожалению, этот метод анализа конформационного поведения сопряженных молекул имеет ограниченную применимость. Так, мостиковые группы соединений I, II, Y-VII рядов не содержат вицинальных протонов, а в молекулах соединений остальных рядов наблюдается быстрая (в шкале времени ЯМР) инверсия частично гидрированного цикла, что приводит к усреднению констант  $J$ . Однако, несомненно, что само явление - изменение конформации циннамоильного фрагмента (точнее говоря, изменение его степени акопланарности) при варьировании R - носит общий характер. А отсюда следует, что значения  $m$ ,  $m^0$ , A и B



частично включают в себе этот фактор лабильности сопряженной системы связей.

### Экспериментальная часть

Сведения о величинах  $\Delta\nu_{\text{OH}}$  большинства соединений I и II, у и уII, рядов представлены в работах <sup>2,4</sup>; измерение этих величин для остальных кетонов проведено аналогично: в системе  $\text{CCl}_4$  - кетон (0,06-0,1 М) - фенол (0,02 М) на спектрофотометре UR-20 (призма  $\text{LiF}$ ) в кюветках с толщиной слоя 1 мм. Доверительный интервал значений  $\Delta\nu_{\text{OH}}$  составлял  $\pm 2-3 \text{ см}^{-1}$  (при надежности 0,95). Корреляционные параметры рассчитаны с использованием метода наименьших квадратов на ЭВМ. Расчеты по уравнениям 2 и 3 выполнены проф. Пальмом В.А. по составленным им программам, за что авторы выражают ему свою глубокую признательность.

### Литература

1. В.Д.Орлов, В.Н.Тищенко, Вестник Харьковск. унив-та, 1980, № 202, вып. 11, с. 30.
2. В.Д.Орлов, И.А.Боровой, Р.И.Залевски, З.Гельтц, Ю.Н.Суров, В.Ф.Лаврушин, ЖОХ, 1979, 49, 1613.
3. С.В.Цукерман, Л.А.Кутуля, Ю.Н.Суров, В.Ф.Лаврушин, ХГС, 1966, 204.
4. В.Д.Орлов, И.А.Боровой, Ю.Н.Суров, В.Ф.Лаврушин, ЖОХ, 1976, 46, 2138.
5. V.D.Orlov, Yu.N.Surov, V.N.Tischenko, and V.F.Lavrushin, J. Chem. Soc., Perkin 2, 1977 (15), p. 1983.
6. В.Д.Орлов, И.А.Боровой, В.Ф.Лаврушин, ЖСРХ, 1978, 14, 2587.
7. Ф.Г.Яременко, В.Д.Орлов, О.М.Цыгулева, Т.В.Хандримайлова, В.Ф.Лаврушин, ЖОХ, 1979, 49, 434.
8. Г.Беккер, Введение в электронную теорию органических реакций, М., "Мир", 1977, с.351.
9. Y.Sh.Rao, R.Filler, J.Chem.Soc., Chem. Comm., 1976, p.471.
10. В.Д.Орлов, И.А.Боровой, В.Ф.Лаврушин, Ж. структ. хим., 1976, 17, 691.
11. В.М.Билобров, В.И.Шурпач, Е.В.Титов, в сб. "Механизмы органических реакций и межмолекулярные взаимодействия",



Киев, "Наукова думка", 1979, с.33.

- I2. E.A.Braude, F.Sondheimer, J.Chem.Soc., 1955, p. 3754.
- I3. A.Hoser, Z.Kaluski, H.Maluszynska, and V.D.Orlov, Acta Crystallogr., sec. B, 1980, 36, 1256.
- I4. Z.Kaluski, E.Skrzypczak-Jankin, V.D.Orlov, and I.A.Borovoy, Bull.Acad.Polonaire Sci.,ser.chim.,1978,26,p.869.
- I5. В.Д.Орлов, О.А.Нодельман, Е.И.Михедькина, ЖОХ, 1981, 51, № 5, 1153.
- I6. H.C.Brown, Y.Okamoto, J.Am.Chem.Soc., 1958, 80, p.4979.
- I7. В.А.Пальм, Основы количественной теории органических реакций, Л., "Химия", 1977, с.204, 322.
- I8. В.Д.Орлов, И.А.Боровой, В.Ф.Лаврушин, ЖОХ, 1975, 45, 126.

УДК 541.6 + 681.3 : 541.127

ПАКЕТ ПРОГРАММ ДЛЯ МАШИННОГО ХРАНЕНИЯ И АВТОМА-  
ТИЧЕСКОГО ПОИСКА КОРРЕЛЯЦИОННЫХ УРАВНЕНИИ И ВЫ-  
ЧИСЛЕНИЯ КОНСТАНТ СКОРОСТИ И РАВНОВЕСИЯ

2. Алгоритм поиска индекса реакционной серии из масси-  
вов идентификации по кодам реакции и заместителей.

Т.Д. Дриадо

Кафедра органической химии, Тартуский государственный  
университет, г. Тарту, Эст. ССР

Поступило 7 декабря 1984 г.

Описан алгоритм поиска реакционной серии по  
цифровым кодам реакции и заместителей, который  
сводится к сравнению кодов заказанной реакции и  
заместителей с данными, хранимыми в информационных  
массивах программы.

В первом сообщении этой серии<sup>I</sup> дано описание системы  
цифрового кодирования уравнений химических реакций, приня-  
той в нашей программе. На этой системе основывается наиболее  
"химическая" часть программы поиска корреляционных уравне-  
ний -- поиск индекса реакционной серии по кодам реакции и  
заместителей.

Поиск начинается с определения индекса типа реакции  
(ИТР), которое сводится к прямому сравнению заказанного кода  
реакции (ЗКР) (способ кодирования см. в пункте 3 в<sup>I</sup>) с эле-  
ментами двумерного массива кодов реакции (МКР). В случае не-  
совпадения заказанного кода с элементами МКР производится  
его "обращение", т.е. коды первых электрофила и нуклеофила  
заменяются кодами вторых и наоборот (см. там же) и сравнение  
повторяется. При положительном исходе, после разложения за-

казанного кода реакции на коды структурных единиц (электрофилов и нуклеофилов) и определения числа и индексов эквивалентности переменных заместителей в структурных единицах, следует сравнение заказанных кодов переменных заместителей (КПЗ) (способ кодирования см. в пункте 5 в<sup>I</sup>) в соответствующими элементами массивов идентификации (МИ).

Массивы идентификации организованы в виде одномерных массивов, которые дополнены массивами базовых адресов. Такой подход обеспечивает компактность массивов с одной, и возможность составления несложной системы их дополнения новыми кодами, с другой стороны. Способ кодирования заместителей в массивах идентификации описан в пункте 4 в<sup>I</sup>. Исходя из базовых адресов, а также структуры кода одного заместителя, можно разбить массивы идентификации условно на "строки", т.е. на последовательности элементов, которые соответствуют кодам мостиков и вторичных заместителей одного заместителя. Заказанные же коды переменных заместителей вводятся в двумерный массив (МКПЗ), каждая строка которого соответствует одному заместителю. Таким образом, сравнение очередного кода переменного заместителя и элементов массива идентификации сводится к сравнению строки массива МКПЗ со "строкой" массива идентификации, если код переменного заместителя соответствует заместителю в неэквивалентном, относительно других заместителей, положении. Если же код переменного заместителя соответствует заместителю в одном из  $N$  эквивалентных положений, то строка массива МКПЗ может быть сравнена, в зависимости от исхода каждого отдельного сравнения, с одной до  $N$  "строками" массива идентификации.

Каждое отдельное сравнение (а также полный цикл сравнений при заместителе в эквивалентном положении) имеет три возможных исхода:

- полное совпадение кодов, т.е. заказан тот же заместитель, который закодирован в массиве идентификации;
- "отнесение" заказанного кода к коду заместителя в массиве идентификации. Этот исход возможен, если среди кодов вторичных заместителей (КВЗ) в массиве идентификации находится код переменного вторичного заместителя (ПВЗ) (см. пункт 4

в<sup>1</sup>). В этом случае проверяют, удовлетворяет ли заказанный код переменного заместителя требования, обеспечивающие возможность вычисления численных характеристик (констант заместителей -- КЗ) заказанного заместителя по типу переменного заместителя в массиве идентификации;

- отсутствие совпадения или отнесения.

Если установлено попарное совпадение для всех строк массива МКПЗ со "строками" массива идентификации (т.е. попарное совпадение всех кодов заместителей заказа и массива идентификации) или попарное совпадение всех "строк" массива идентификации без переменных вторичных заместителей с таким же числом строк заказа и попарное отнесение всех остальных заместителей заказа к заместителям из массива идентификации с переменным вторичным заместителем, то индекс элемента соответствующей реакции из массива базовых адресов идентичен с индексом реакционной серии. Этот индекс вместе с содержанием массивов информации об отнесении является при положительном ответе главным результатом работы той части программной системы, которая обеспечивает поиск реакционной серии. После того, при наличии отнесенных заместителей, проверяется возможность вычисления констант заместителей и определяется код правил их вычисления, а затем переходят к выполнению подпрограмм, реализующих поиск корреляционных уравнений (поиск реакционной серии относительно растворителя и температуры).

Более детальный алгоритм поиска реакционной серии представлен на принципиальной блок-схеме программы.

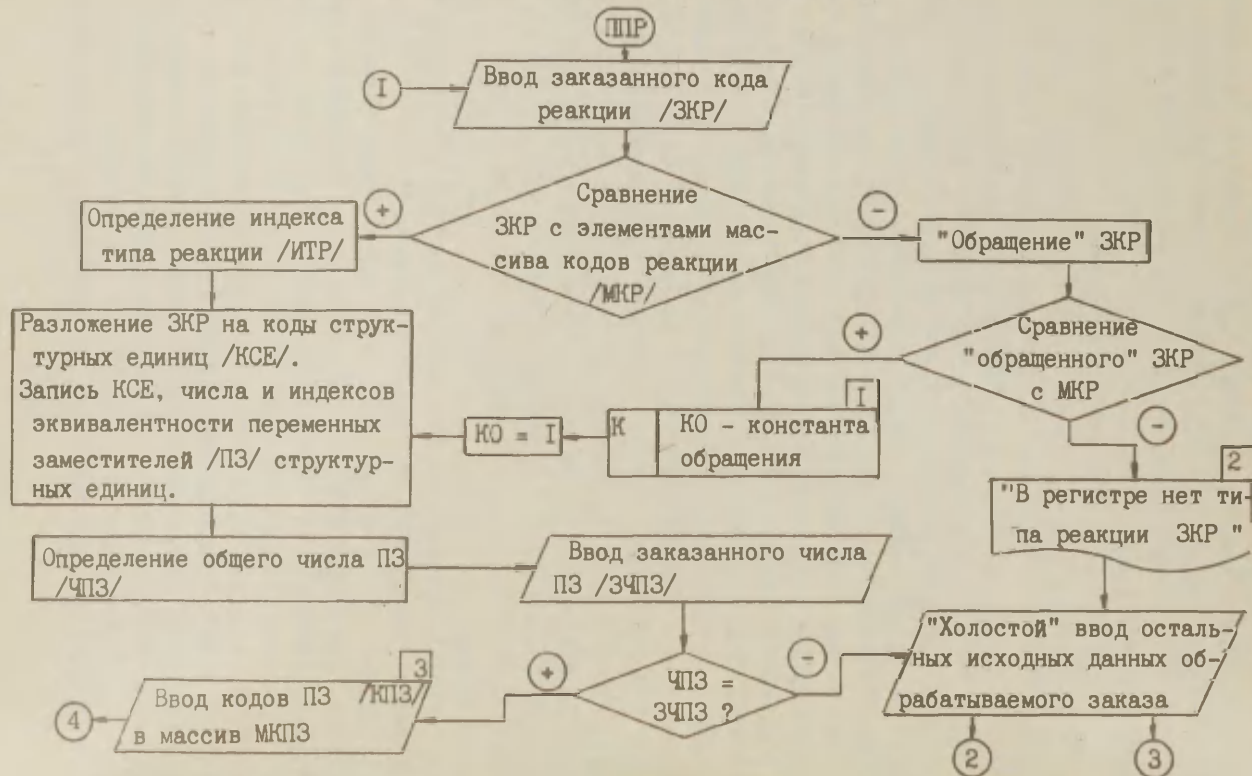
Комментарии и примечания к блок-схеме (номер комментария или примечания обозначен в квадратике в правом верхнем углу соответствующего блока блок-схемы):

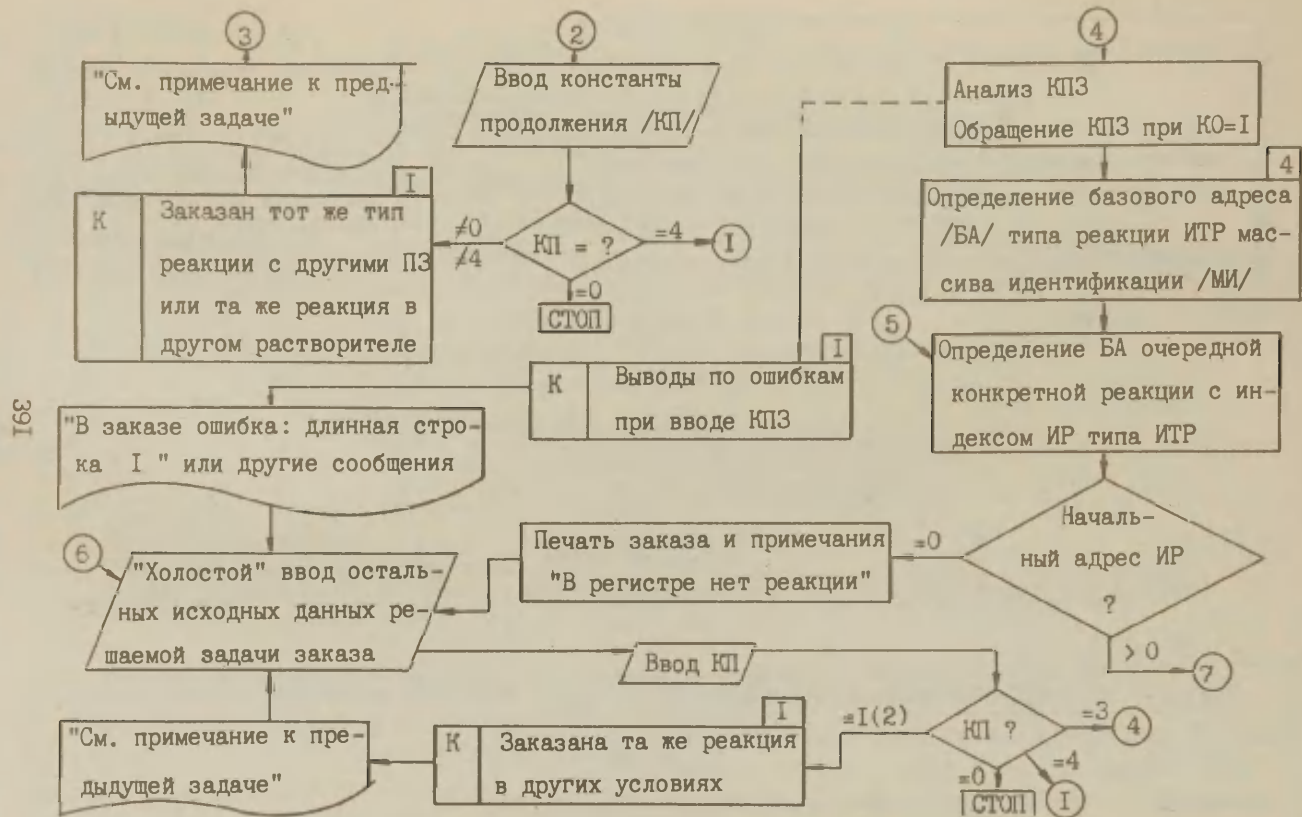
1. Блоки с комментариями.
2. В квадратных скобках везде приведены метасимволы.
3. Коды переменных заместителей (КПЗ) вводятся с перфокарт по одному коду мостика, коду вторичного заместителя или признака конца перечня. Точнее см. в Приложении четвертого сообщения этой серии.

4. Массивы базовых адресов в программе поиска индекса

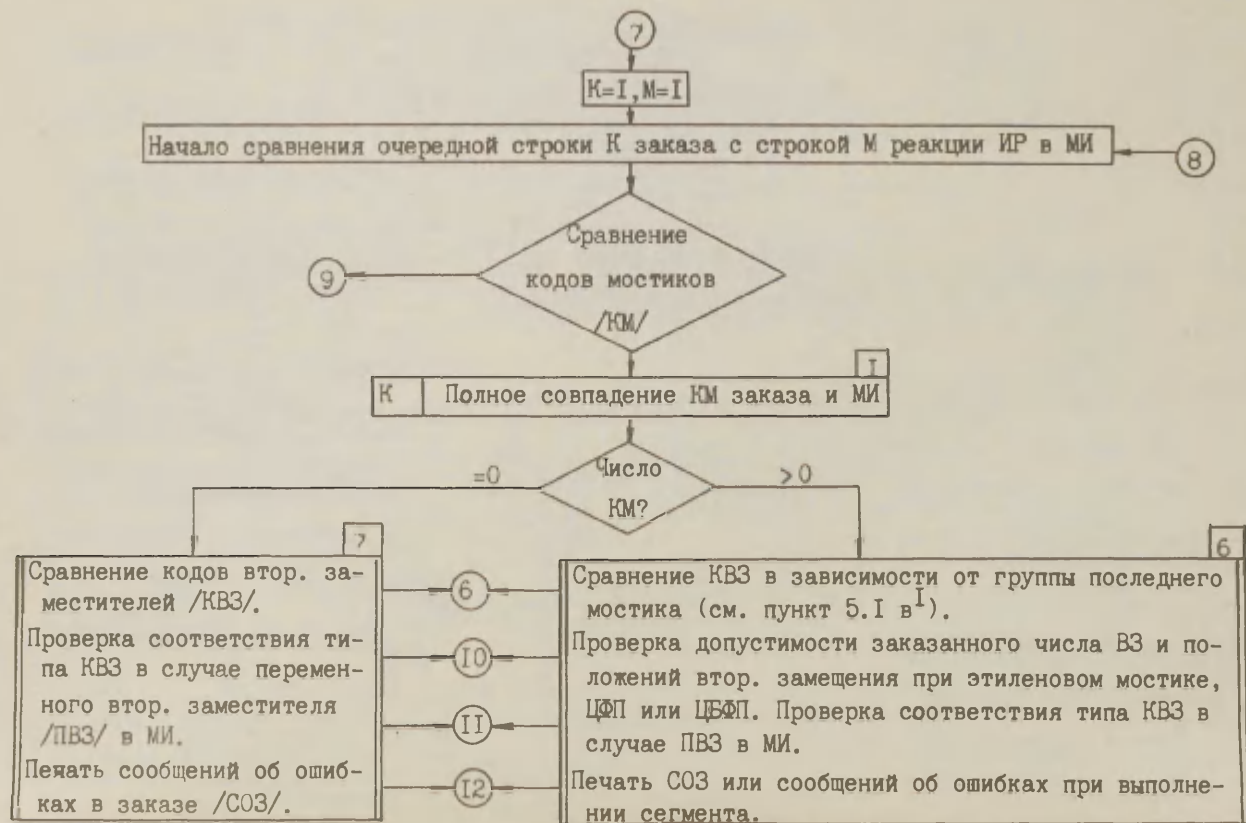
# ПРИНЦИПИАЛЬНАЯ БЛОК-СХЕМА ПРОГРАММЫ ПОИСКА РЕАКЦИИ

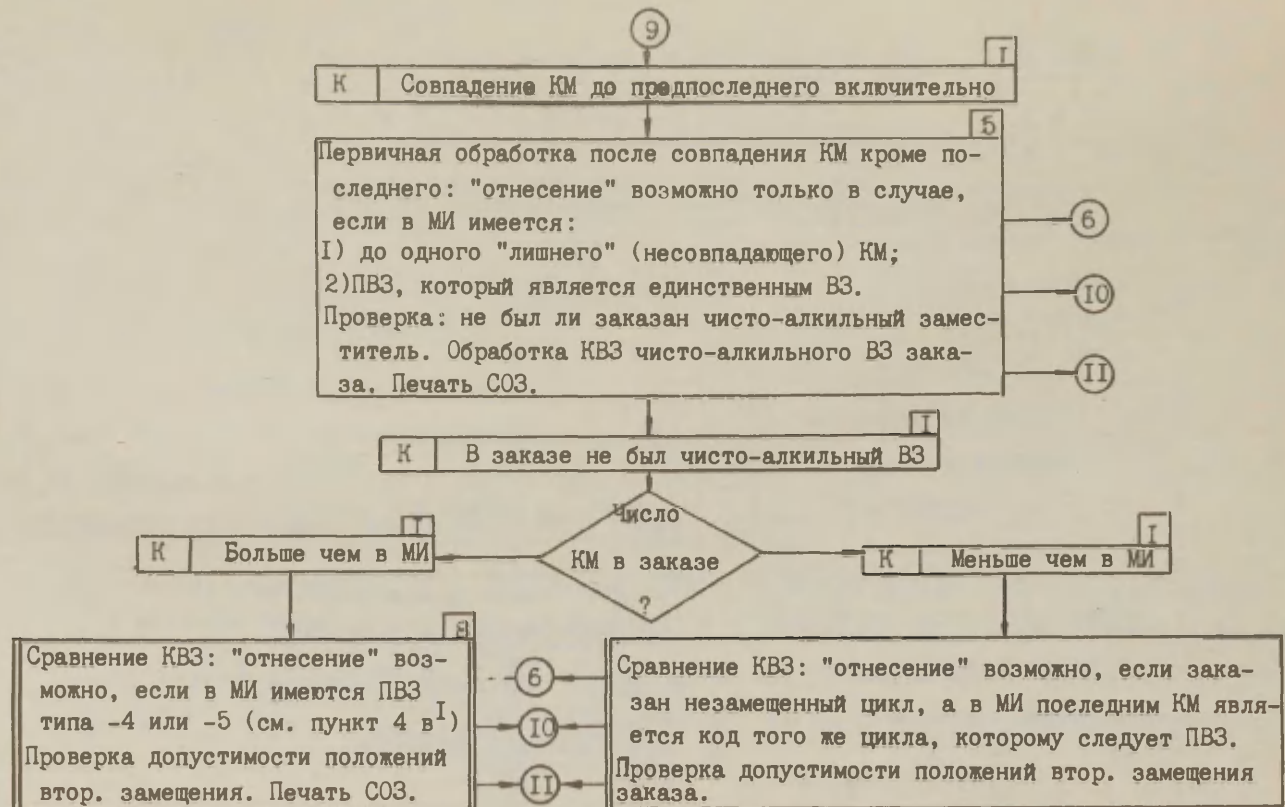
390

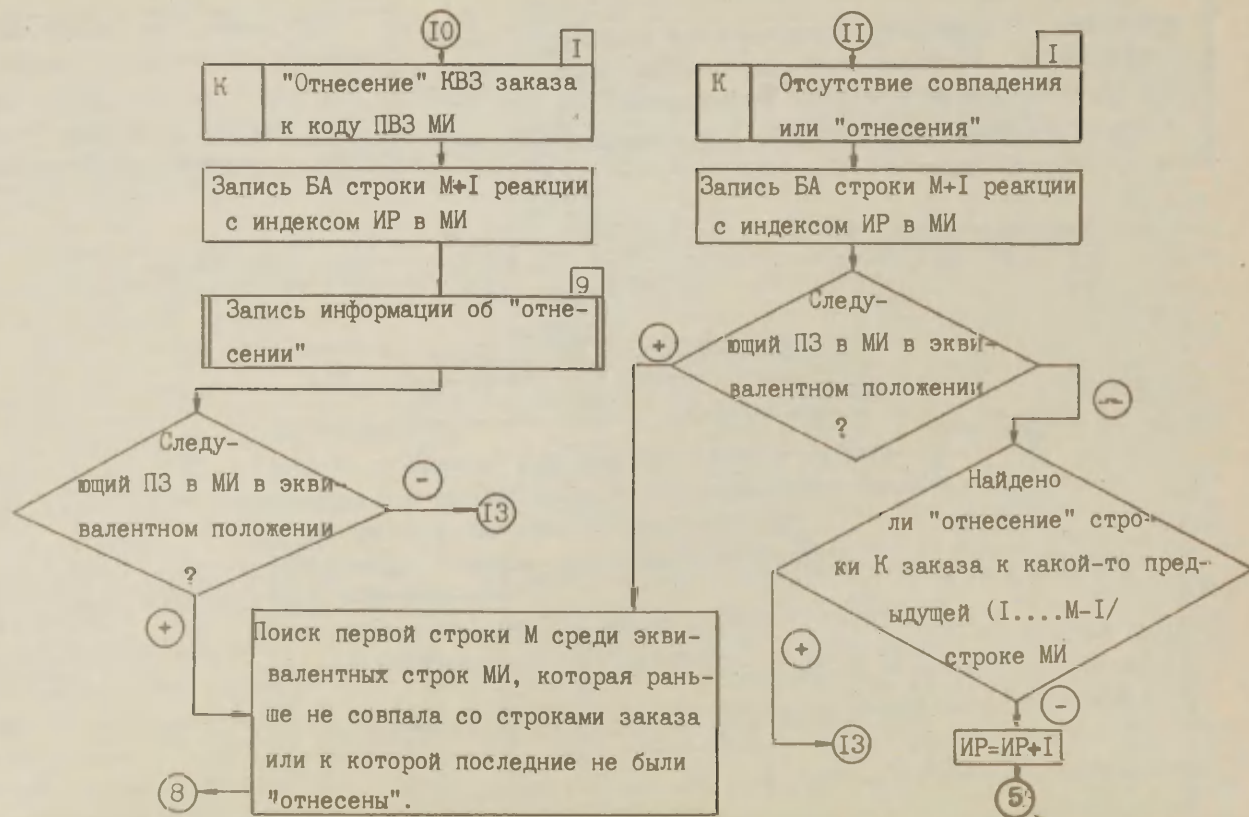


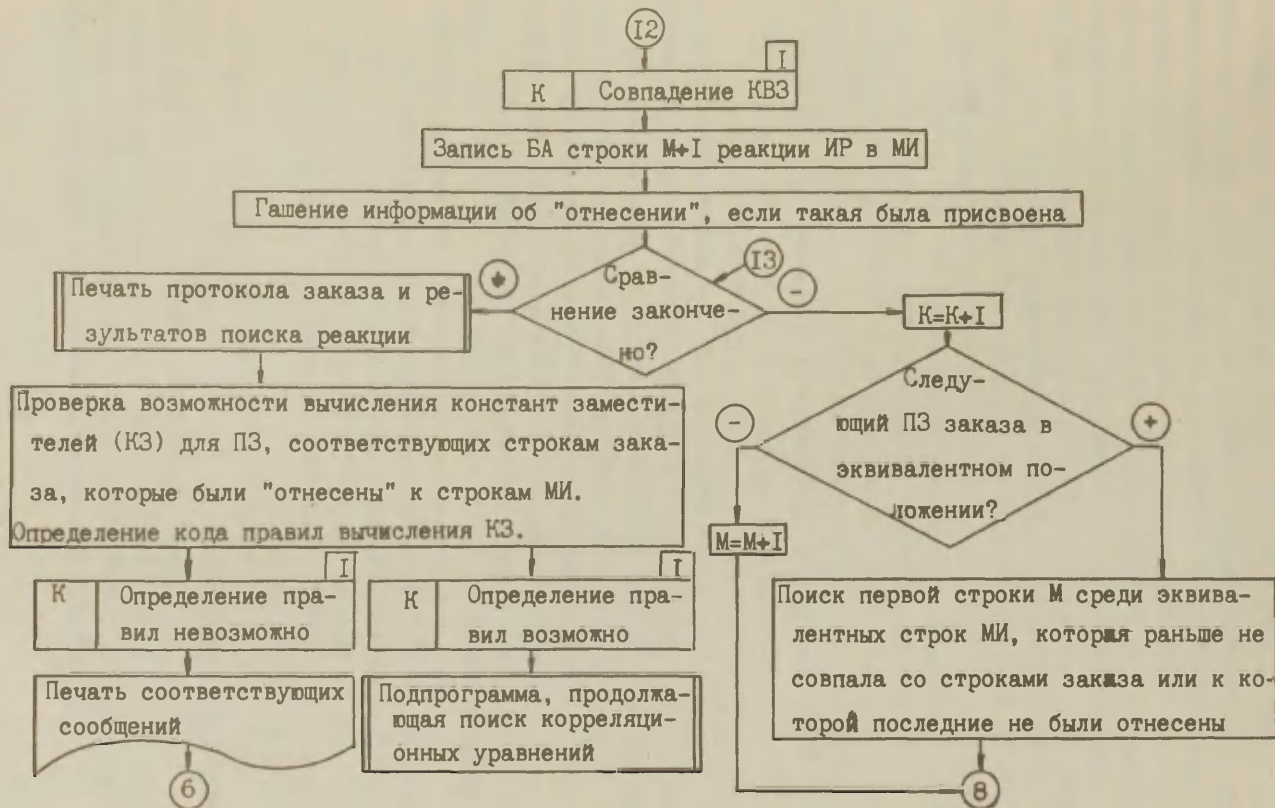












реакционной серии являются двухступенчатыми: в первом массиве представлены базовые адреса типов реакции второго массива базовых адресов, во втором -- базовые адреса конкретных реакционных серий этих типов в массиве идентификации. Благодаря такой системе типы реакции во втором массиве базовых адресов и реакционные серии в массиве идентификации могут иметь произвольную последовательность, что в значительной степени облегчает дополнение массивов новыми кодами.

5. Возможны следующие варианты отнесения чисто-алкильного заместителя заказа к заместителю массива идентификации с переменным вторичным заместителем:

а) в массиве идентификации имеется переменный вторичный заместитель типа -2 или -5 (см. пункт 4 в<sup>1</sup>), т.е. насыщенный алкил или заместитель "смешанного" типа (произведена совместная обработка данных для алкилов и замещенных метилов), а в заказе задан алкильный вторичный заместитель, изолированный одним или несколькими метиленовыми мостиками;

б) в массиве идентификации имеется переменный вторичный заместитель типа -3 или -4 (функциональная группа или замещенный метил), а в заказе любой алкильный заместитель;

в) в массиве идентификации задан метиленовый или этиленовый мостик с переменным вторичным заместителем любого типа (кроме, конечно, ПВЗ в ароматическом ядре), в заказе мостиков нет, а вторичным заместителем является метил или этил, соответственно;

г) в массиве идентификации метиленовый или этиленовый мостик с переменным вторичным заместителем типа -3 или -4 (функциональная группа или замещенный метил), в заказе мостиков нет, вторичным заместителем является этил или пропил (или какой-либо другой алкильный заместитель с большим числом звеньев), соответственно.

6. Проверка допустимости заказанного числа и положений вторичных заместителей состоит в следующем:

а) если последним мостиком является метилен, этилен или какой-либо другой нециклический фрагмент (мостик группы ДМ, см. <sup>1</sup>), в заказе может быть только один вторичный заместитель;

б) если последним мостиком является цикл с одним положе-

нием вторичного замещения (мостик группы ЦФП<sup>+</sup>) -- то же. Кроме того, если код вторичного заместителя записан с указанием положений замещения, дополнительно проверяется его правильность;

в) если последним мостиком является цикл, в котором разрешено более, чем одно положение вторичного замещения (мостик группы ЦФП<sup>+</sup>), имеются две возможности:

- если в массиве идентификации имеется только переменный вторичный заместитель, проверяют дозволенность положений замещения заказанных вторичных заместителей;

- если в массиве идентификации кроме переменного вторичного заместителя имеются еще другие, конкретные вторичные заместители, проверяют их совпадение с заказом. При их совпадении коды несовпадавших заместителей заказа передаются через общее поле в программу записи информации об отнесении.

7. Аналогично пункту 6а.

8. Отнесение заместителя заказа к заместителю массива идентификации с переменным вторичным заместителем типа -4 или -5 (замещенный метил или "смешанный" заместитель) возможно при следующих вариантах заказа (приводится только та часть, которая следует после кодов, полностью совпадающих с кодами из соответствующей "строки" массива идентификации):

а) последним мостиком является метилен, а вторичными заместителями -- алкилы и/или функциональные группы (и приравненные к ним заместители);

б) последний мостик -- этилен, вторичные заместители -- алкилы и/или функциональные группы (и приравненные к ним заместители) с указанием положения замещения;

в) два метиленовых мостика, вторичные заместители как в пункте а).

9. Информация об "отнесении" включает следующие константы: код последнего мостика, индекс типа переменного вторичного заместителя, коды вторичных заместителей заказа с указанием или без указания положения вторичного замещения, отнесенных к переменным вторичным заместителям массива идентификации, а также массив последовательности совпадения и



отнесения заместителей (МПС). При совпадении строки К заказа со "строкой" М массива идентификации элемент массива МПС с индексом К получает значение М, а при отнесении строки К — значение -М.

Итак, положительный исход работы рассматриваемых сегментов пакета заключается в нахождении совпадения (отнесения) заказанного кода реакции и заказанных кодов переменных заместителей с соответствующими элементами (к соответствующим элементам) массивов идентификации, а также в наличии правил для дальнейших действий по данным поиска. В результате в последующие сегменты пакета передается следующая информация: индекс реакционной серии, информация об отнесении и код правил вычисления констант заместителей.

Отрицательный же исход означает несовпадение заказанного кода реакции ни с одним кодом массива кодов реакции, несовпадение (отсутствие отнесения), по крайней мере, одного заказанного кода переменного заместителя с кодами (к кодам) массивов идентификации, отсутствие возможности вычисления констант заместителей для отнесенных структурных фрагментов или просто наличие ошибок в заказе. В любом конкретном случае выдается сообщение об характере ошибки, сбой или невозможности выполнения заказа, после чего программы обеспечивают "холостой" ввод заключительной части исходных данных невыполненного заказа и переход к новому заказу, если такой последует.

#### Литература

1. Т.Д. Дриадо, В.А. Пальм. Реакц. способн. ор. соедин., 21, 262 (1984).

УДК 541.6 + 681.3 : 541.127

ПАКЕТ ПРОГРАММ ДЛЯ МАШИННОГО ХРАНЕНИЯ И АВТОМА-  
ТИЧЕСКОГО ПОИСКА КОРРЕЛЯЦИОННЫХ УРАВНЕНИЙ И  
ВЫЧИСЛЕНИЯ КОНСТАНТ СКОРОСТИ И РАВНОВЕСИЯ

3. Алгоритм поиска растворителя и температуры

Т.Д. Дриадо

Кафедра органической химии, Тартуский государственный  
университет, г. Тарту, Эст. ССР

Поступило 7 декабря 1984 г.

Описан алгоритм сегментов программы, обеспечивающих поиск заказанного растворителя и температуры. Поиск растворителя сводится к сравнению индексов заказанных растворителей или сводных кодов, образованных из индексов и показателей концентрации компонентов растворителя, с соответствующими элементами информационных массивов программы. Поиск температуры производится только при положительном исходе поиска растворителя и заключается в прямом сравнении заказанных значений с имеющимися в массивах программы значениями температуры.

В предыдущем сообщении<sup>I</sup> был описан алгоритм поиска индекса реакционной серии из массивов идентификации по кодам реакции и заместителей, результатом которого в случае положительного исхода, было присвоение определенных значений индексу реакционной серии (ИРС), коду правил вычисления констант заместителей (КПВК) и константам, определяющим вид "отнесения" заказанного заместителя к заместителю массива идентификации (МИ) с переменным вторичным заместителем (ПВЗ).

Ниже рассматривается алгоритм применения ИРС в следующих сегментах программы до совершения поиска реакционной

серии.

### І. Поиск растворителя.

Исходными данными фрагмента программной системы, обеспечивающего поиск реакционной серии относительно растворителя, являются индекс реакционной серии и вводимый (с перфокарт) заказ растворителя (ЗР). ЗР включает индексы компонентов (ИК, от одного до трех), концентрации второго и третьего компонентов (КК), если такие имеются, и индексы размерности этих концентраций (ИРК). Для ИРК в заказе допустимы следующие значения:

- 0 -- молярный процент,
- 1 -- объемный процент,
- 2 -- весовой процент,
- 3 -- содержание в молях,

к которым в массивах кодов растворителей добавляется значение 4 -- неизвестный (объемный или весовой) процент.

Сегмент программы производит поиск растворителя и при положительном исходе (т.е. в массивах имеются данные для вычисления заказанной константы в заказанном растворителе) присваивает значения константам и элементам массивов, совокупность которых ниже именуется информацией о найденном растворителе (найденных растворителях) (ИОНР). В случае отрицательного ответа выдается информация о растворителях, для которых имеются данные. ИОНР состоит из трех констант -- индекса реакционной серии в заказанном растворителе, признака типа совпадения растворителя и индекса найденного растворителя -- и трех массивов, которые содержат значения концентраций компонентов и индексы реакционной серии в соответствующих смешанных растворителях.

Поиск растворителя заключается в сравнении заказа растворителя (для индивидуальных растворителей) или образованного из заказа сводного кода бинарных или трехкомпонентных растворителей с элементами массивов кодов растворителей (МКР).

МКР подразделяются на массив базовых адресов, массив кодов бинарных растворителей с двумя вспомогательными массивами, массив кодов трехкомпонентных растворителей с двумя

вспомогательными массивами и массив индексов растворителей.

Индексы элементов массива базовых адресов являются по своему содержанию индексами реакционных серий ИРС, а каждый его элемент указывает базовый адрес реакционной серии с индексом ИРС в массиве индексов растворителей (МИР). Элементами массива МИР (ЭМИР) в свою очередь являются:

- прямые коды (индексы) индивидуальных растворителей ( $0 < \text{ЭМИР} < 1000$ ), которые заимствованы из "Таблиц"<sup>2</sup> и приведены в табл. I,
- указатели корреляции по индивидуальным растворителям ( $\text{ЭМИР} < 0$ ),
- указатели бинарных ( $1000 < \text{ЭМИР} < 3000$ ) или трехкомпонентных растворителей ( $\text{ЭМИР} > 3000$ )/УБР и УТР, соответственно/.

Разница  $[\text{УБР} - 1000]$  соответствует индексу элемента массива кодов бинарных растворителей, а  $[\text{УТР} - 3000]$  -- индексу элемента массива кодов трехкомпонентных растворителей.

В массивы кодов бинарных и трехкомпонентных растворителей введены сводные коды тех растворителей, для которых известны параметры корреляционных уравнений.

Сводный код бинарного растворителя в массиве кодов бинарных растворителей (СКБРМ) имеет следующий вид:

$$\text{СКБРМ} = \text{ИПР} + \text{ПР2} \cdot 10^5 + \text{ИРК} \cdot 10^7,$$

где ИПР, ПР2 и ИРК -- индексы пары растворителей, образующих бинарную систему, концентрация второго компонента и ее размерность, соответственно. ИПР декодируется при помощи двух вспомогательных массива, очередными К-ими элементами которых являются сводный код пары растворителей (СКПР) и ИПР, соответственно. СКПР образован как

$$\text{СКПР} = \text{ИК1} \cdot 10^3 + \text{ИК2},$$

где ИК1 и ИК2 -- индексы (из табл. I) первого и второго компонентов.

Аналогично построены также и массивы кодов трехкомпонентных растворителей (МКТР). Сводный код трехкомпонентного

растворителя (СКТРМ) представлен в виде двух последующих друг другу элементов массива МКТР

$$\begin{aligned}\text{МКТР}(K) &= \text{ИРКЗ} \cdot 10^4 + \text{ИРК2} \cdot 10^3 + \text{ИТР} \\ \text{МКТР}(K+1) &= \text{ПР2} \cdot 10^6 + \text{ПРЗ} \cdot 10^2,\end{aligned}$$

где  $K$  -- нечетный индекс массива МКТР, а ИТР, ПР2, ПРЗ, ИРК2 и ИРКЗ -- индексы тройки растворителей, образующих трехкомпонентную систему, концентрации второго и третьего компонентов и их размерности, соответственно. Элементами вспомогательных массивов являются сводный код тройки растворителей (СКТРР) и ИТР, а

$$\text{СКТРР} = \text{ИК1} \cdot 10^6 + \text{ИК2} \cdot 10^3 + \text{ИКЗ},$$

где ИК1, ИК2 и ИКЗ -- индексы трех компонентов.

Все подмассивы кодов растворителей могут быть без принципиальных трудностей дополнены новыми данными.

Заказ растворителя вводится в нашей версии с перфокарт) следующим образом:

- а) для индивидуальных растворителей -- одна запись (карточка) с индексом растворителя,
- б) для бинарных растворителей -- одна запись (карточка) с индексом первого компонента, вторая -- с индексом, концентрацией и размерностью концентрации второго компонента,
- в) для трехкомпонентных систем -- то же и третья запись (карточка) с индексом, концентрацией и размерностью концентрации третьего компонента.

В бинарных и трехкомпонентных растворителях компоненты следует обязательно заказывать в порядке увеличения индексов компонентов. Точнее см. в Приложении к следующему сообщению этой серии.

Рассмотрим действия программы при заказе разнотипных растворителей.

#### 1.1. Заказан индивидуальный растворитель.

Из массива базовых адресов отыскивается базовый адрес реакционной серии с индексом ИРС в массиве индексов раство-



рителей. При первом цикле сравнений учитываются только элементы массива ЭМИР  $< 1000$ , т.е. индивидуальные растворители и корреляционные уравнения с индивидуальным растворителем в качестве переменного фактора. Отыскивается совпадение заказанного индекса растворителя с ЭМИР, одновременно записывая в вспомогательный массив индексы остальных индивидуальных растворителей, а при наличии корреляционного уравнения по индивидуальным растворителям записывается его код и индекс реакционной серии. При совпадении заказанного индекса с ЭМИР через общее поле передаются индекс реакционной серии в заказанном растворителе (ИРСР), приравнивая его к индексу реакционной серии ИРС, и признак типа совпадения растворителя (со значением 0).

Если совпадение не имеет места, но было найдено корреляционное уравнение с индивидуальным растворителем (или с каким-то типом индивидуальных растворителей) в качестве переменного фактора, ИРСР получает значение индекса этой реакционной серии, а признак типа совпадения растворителя -- значение кода корреляционного уравнения. Индекс найденного растворителя приравнивают значению индекса заказанного растворителя. Работа программы в обоих случаях продолжается поиском температуры.

При отрицательном исходе (т.е. нет возможности вычислить заказанную константу ни по уравнению для индивидуально-го растворителя, ни по корреляционному уравнению по растворителям) печатается соответствующее сообщение, где указываются все индивидуальные растворители, в которых имеются данные для данной реакции, после чего проводится повторный цикл сравнений, в ходе которого выясняются бинарные системы, в состав которых входит заказанный индивидуальный растворитель; двойные индексы этих бинарных систем в виде [ИК1] / [ИК2] выпечатаются в протокол. Здесь и во всех аналогичных случаях в программе имеются контрольные блоки -- если заказываются константы одной и той же реакции в разных растворителях, то всегда проверяется, не был ли указанный список растворителей выпечатан уже раньше. В последнем случае печатается только сообщение "См. примечание к предыдущей задаче".



## 1.2. Заказан бинарный растворитель.

Обработка начинается с формирования индекса пары заказанных растворителей (аналогично с образованием индексов пар СКЦР в информационном массиве) и сводного кода бинарного растворителя (СКБР), структура которого идентична со сводным кодом массива кодов бинарных растворителей (СКБРМ). После определения базового адреса начинается первый цикл сравнений, в ходе которого принимают во внимание бинарные системы массива кодов растворителей ( $1000 < \text{ЭМИР} < 3000$ ). В первую очередь ищут совпадения СКБР с СКБРМ, а попутно производятся следующие действия:

а) отыскивается корреляционное уравнение с молярными процентами заказанной пары растворителей в качестве переменного фактора и, при ее наличии, записывают индекс этой реакционной серии;

б) в вспомогательные массивы записывают концентрации второго компонента и соответствующие индексы реакционных серий для имеющихся в массиве кодов растворителей (МКР) бинарных систем, совпадающих с заказом по паре растворителей, но отличающихся по содержанию компонентов;

в) в другие вспомогательные массивы записывают сводные коды пар растворителей (СКЦР), имеющихся в массиве кодов растворителей бинарных систем, которые совпадают с заказом относительно одного компонента.

Если устанавливается полное совпадение СКБР с СКБРМ, то действия, указанные в пунктах а)--в), прекращаются, индекс реакционной серии в заказанном растворителе (ИРСР) получает значение индекса соответствующей реакционной серии (ИРС), а признак типа совпадения приравнивается к нулю и индекс найденного растворителя к значению концентрации второго компонента, умноженного на сто.

Если же такого совпадения нет, то после завершения первого цикла проверяют, описано ли в массивах корреляционное уравнение с молярными процентами в качестве переменного фактора. Если такое уравнение существует, ИРСР приравнивают к индексу соответствующей серии, а признак типа совпадения

растворителя -- к единице.

Третий вариант положительного исхода сводится к нахождению бинарных систем, совпадающих с заказом по паре растворителей и признаку размерности концентрации, но отличающихся по концентрации. Имеющиеся в массиве кодов растворителей варианты и соответствующие индексы реакционных серий записываются в массивы информации о найденных растворителях ИОНР, а индекс реакционной серии в заказанном растворителе получает значения 0 (имеется несколько вариантов концентраций) или -1 (только одна единственная, отличающаяся от заказа концентрация). Признак типа совпадения растворителя приравнивается в первом случае к числу найденных вариантов, а во втором -- к нулю. Если же отличается также и признак размерности, выдается соответствующее сообщение, которое позволяет при повторном заказе добиться положительного ответа.

Во всех трех указанных случаях происходит возврат в основную программу для поиска температуры.

Если же положительный исход не реализовался, а списки имеющихся в массиве кодов растворителей (МНР) систем ранее не выводились на печать, возможны два продолжения:

а) имеются данные для вычисления констант для таких бинарных систем, в случае которых один компонент растворителя совпадает с таковым для заказа. В этом случае выясняется, имеются ли данные также и для компонентов заказанного растворителя как индивидуальных растворителей, а также наличие корреляционного уравнения с индивидуальными растворителями в качестве переменного фактора. Все указанные данные выдаются на печать;

б) если не было никакого совпадения в отношении растворителя, выдаются на печать списки всех растворителей, в случае которых для заказанной реакции имеются данные.

### 1.3. Заказан трехкомпонентный растворитель.

Действия программы в общих чертах близки к описанному в пункте 1.2., учитывая, конечно, что при первом цикле сравнений привлекаются трехкомпонентные системы массива кодов растворителей ( $\Sigma \text{МИР} > 3000$ ). В первую очередь ищется совпадение

индекса тройки растворителей и соответствующей части образованного из заказа растворителя сводного кода трехкомпонентного растворителя (СКТР) с элементами массива кодов трехкомпонентных растворителей. В то же время в вспомогательные массивы записываются несовпадающие с заказом концентрации той же тройки растворителей, а также данные о корреляционных уравнениях с молярными процентами в качестве переменного фактора, если таковые имеются. В вспомогательные массивы зафиксированы также данные о бинарных и трехкомпонентных системах, имеющих с заказом два общих компонента.

Положительные исходы совпадают с указанными для бинарных растворителей случаями, при отрицательном результате получают -- если такой раньше не печатался -- список бинарных и третичных систем в массиве кодов растворителей, в которых присутствуют два компонента, общих с таковыми для заказа.

Во всех случаях отрицательного исхода как для индивидуальных, так и бинарных или трехкомпонентных растворителей после этого производится холостой ввод температур, а затем ввод и интерпретация константы продолжения (КП, см. в<sup>1</sup>).

При выполнении программы поиска растворителя возможны разные сообщения о сбоях или ошибках, после которых, в зависимости от степени неполадок, прекращается исполнение программы или осуществляют переход к следующим действиям, как указано при отрицательных исходах.

## 2. Поиск температуры.

В каждом заказе предусмотрен ввод до трех температур для одной реакции. Температуры вводятся по одной, точнее см. в Приложении к следующему сообщению этой серии.

Информация о температурах введена в следующие массивы:

- массив базовых адресов, индексы элементов которого являются по своему содержанию индексами реакционных серий в заказанных растворителях (ИРСР), а сами элементы указывают базовые адреса реакционных серий с индексами ИРСР в массиве температур МТ,

- массив температур (МТ), элементы которого могут иметь следующие значения:

а)  $T = -500$ . -- корреляция данных, для которых температура не указана,

б)  $T > 1000$ . -- код варьируемой температуры, т.е. для этой реакционной серии при обработке данных учтено влияние температуры. Разность  $K = [T - 1000.]$  равна индексу массива интервалов температуры МИТ,

в)  $T = -1000$ . -- пустой код (признак конца перечня температур для данной серии),

г) все остальные значения  $T$  равны конкретным значениям температуры реакции, индексы элементов массива  $MT$  являются по своему содержанию индексами (порядковыми номерами) корреляционных уравнений.

Поиск температуры производится только при положительных исходах поиска реакционной серии относительно растворителя, а ход его зависит от типа найденного совпадения. Возможны три основных варианта:

а) найдено полное совпадение заказанного растворителя или имеется корреляционное уравнение, где растворитель является переменным фактором. Если не установлена идентификация значений температуры, определяются индексы корреляционного уравнения (вычисляются константы скорости или равновесия) для заказанной реакции при всех имеющихся температурах. Если же заказанная температура совпадает с температурой из массива температур или используется корреляционное уравнение, учитывающее переменную температуру, то переходят к вычислению данных при заказанной температуре;

б) найдена одна система (в случае бинарных растворителей) или несколько систем (в случае трехкомпонентных растворов) с несовпадающей концентрацией. В первую очередь ведется поиск совпадения значения температуры, в случае отрицательного исхода выбирают уравнение при самом близком к заказанному значению температуры;

в) найден ряд бинарных систем с несовпадающей концентрацией. Выбирают только совпадающие температуры. Если таких нет, печатается сообщение: "Нет данных для проведения корреляции при  $T^0 = [T]$ ".

По завершению поиска значения температуры, для дальней-

Таблица I

## Коды индивидуальных растворителей

Код	Формула растворителя	Код	Формула растворителя
1.	$\text{H}_2\text{O}$	23.	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
2.	$\text{D}_2\text{O}$	24.	$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_3\text{OH}$
3.	$\text{CH}_3\text{OH}$	25.	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OH}$
4.	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	26.	$\text{CH}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}$
5.	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	27.	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
6.	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	28.	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
7.	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$	29.	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
8.	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$	30.	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OCH}_2\text{OH}_2\text{OH}$
9.	$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{OH}$	31.	$(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$
10.	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$	32.	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$
11.	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	33.	$\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$
12.	$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$	34.	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$
13.	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OH}$	35.	$(\text{CF}_3)_2\text{CHOH}$
14.	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	36.	$\text{H}_2\text{O}_2$
15.	$(\text{CH}_3)_3\text{COH}$	265.	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OH}$
16.	$(\text{CH}_3)_2(\text{O}_2\text{H}_5)\text{COH}$	266.	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_5\text{OH}$
17.	$\text{OH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COH}$	267.	$\text{CH}_3\text{OH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$
18.	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OHONH}$	305.	$\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
19.	$\text{o-C}_5\text{H}_9\text{OH}$	325.	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{OH}$
20.	$\text{o-C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$	326.	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$
21.	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$	327.	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
22.	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$	328.	$\text{O}_2\text{H}_5(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{OH}$



Продолжение таблицы I

Код	Формула растворителя	Код	Формула растворителя
37.	$C_6H_5OH$	273.	$CH_3COCH_2CH_2Ph$
38.	$2-CH_3-C_6H_4OH$	51.	$CH_3CHO$
39.	$3-CH_3-C_6H_4OH$	52.	$C_6H_5CHO$
304.	$2-OCH_3-4-(CH_2CH=CH_2)-C_6H_3OH$	53.	$CH_2=CHCHO$
329.	$3-Me-C_6H_{10}OH$	54.	$\begin{array}{c} CH=CH-CH=CHCHO \\   \quad \quad   \\ O \quad \quad \end{array}$
330.	$4-CH_3-C_6H_4OH$	303.	$CH_2O$
331.	$4-Cl-C_6H_4OH$	55.	$HCOOH$
40.	$(CH_3)_2CO$	56.	$CH_3COOH$
41.	$CH_3COC_2H_5$	57.	$C_2H_5COOH$
42.	$(C_2H_5)_2CO$	58.	$C_3H_7COOH$
43.	$CH_3COC_4H_9$	59.	$C_4H_9COOH$
44.	$CH_3COCH_2CH(CH_3)_2$	60.	$C_5H_{11}COOH$
45.	$\begin{array}{c} CH_2(CH_2)_3 \\   \\ CO \end{array}$	61.	$C_7H_{25}COOH$
46.	$\begin{array}{c} CH_2(CH_2)_4 \\   \\ CO \end{array}$	62.	$(CH_3)_2CHCOOH$
47.	$CH_3COC_6H_5$	63.	$CF_3COOH$
48.	$CH_3COCH_2COCH_3$	64.	$HNO_3$
49.	$\begin{array}{c} (CH_2)_3CONCH_3 \\   \\ CO \end{array}$	65.	$HClO_4$
50.	$(C_6H_5)_2CO$	66.	$H_2SO_4$
268.	$CH_3COC_3H_7$	67.	$H_3PO_4$
269.	$C_3H_7COC_3H_7$	68.	$HCl$
270.	$C_2H_5COC_4H_9$	274.	$ClCH_2COOH$
271.	$CH_3COCH_2CH_2COCH_3$	306.	$CH_3SO_3H$
272.	$CH_3COCH_2Ph$	313.	$HF$



Код	Формула растворителя	Код	Формула растворителя
69.	$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$	92.	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$
70.	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{CO})_2\text{O}$	93.	$\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCO}$
71.	$\text{HCOOCH}_3$	94.	$\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}$   —C(O)—
72.	$\text{HCOOC}_2\text{H}_5$	95.	$\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
73.	$\text{CH}_3\text{COOCH}_3$	96.	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$
74.	$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	275.	$\text{EtOOCH}_2\text{COOH}$
75.	$\text{CH}_3\text{COOC}_4\text{H}_9$	276.	$\text{trans-EtOOCH}=\text{CHCOOEt}$
76.	$\text{CCl}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	277.	$\text{MeOOCH}_2\text{CH}_2\text{COOMe}$
77.	$\text{CH}_2\text{ClCOOC}_2\text{H}_5$	278.	$\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}$
78.	$\text{CHCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	279.	$\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OOC}$
79.	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_5$	280.	$\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OOC}$
80.	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOCH}_3$	281.	$\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OOC}$
81.	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_5$	307.	$1,2-(\text{COOEt})_2-\text{C}_6\text{H}_4$
82.	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CO}_3$	332.	$1,4-[\text{OOC}(4-\text{OHex}-\text{C}_6\text{H}_4)]_2-\text{C}_6\text{H}_4$
83.	$(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$	97.	$\text{HCONH}_2$
84.	$\text{CH}_2(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$	98.	$\text{HCONHCH}_3$
85.	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OOCCH}=\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$	99.	$\text{CH}_3\text{CONHCH}_3$
86.	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PO}_4$	100.	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CONHCH}_3$
87.	$1,2-(\text{C}_4\text{H}_9\text{COO})_2-\text{C}_6\text{H}_4$	101.	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CONHC}_2\text{H}_5$
88.	$(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{PO}_4$	102.	$\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$
89.	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}_4$		
90.	$(3-\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{PO}_4$		
91.	$(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$		

Продолжение таблицы I

Код	Формула растворителя	Код	Формула растворителя
103.	$\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$	119.	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$
104.	$\text{CH}_3\text{CONHC}_4\text{H}_9$	120.	$(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{O}$
105.	$\text{CH}_3\text{CONH}_2$	121.	$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{O}$
106.	$\text{PO}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$	122.	$[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_2\text{O}$
107.	$\text{HON}$	123.	$(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{O}$
108.	$\text{CH}_3\text{CN}$	124.	$[(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2]_2\text{O}$
109.	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$	125.	$(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)_2\text{O}$
110.	$\text{C}_3\text{H}_7\text{CN}$	126.	$\text{OCH}_2\text{CHCH}_2\text{Cl}$
111.	$\text{C}_4\text{H}_9\text{CN}$	127.	$(\text{ClCH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$
112.	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{CN}$	128.	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$
113.	$\text{NCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$	129.	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$
114.	$\text{NC}(\text{CH}_2)_8\text{CN}$	130.	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}$
115.	$\text{NO}(\text{CH}_2)_{10}\text{CN}$	131.	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{O}$
116.	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$	132.	$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CH}_2$
117.	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CN}$	133.	$(\text{CH}_3\text{OCH}_2)_2$
118.	$\text{CH}_2=\text{CHCN}$	134.	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2)_2$
282.	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCN}$	135.	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{OCCH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$
283.	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CN}$	136.	$\text{HC}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{O}$
284.	$(\text{CH}_3)_3\text{CCN}$	137.	$\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{O}$
285.	$\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{CN}$	138.	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$
286.	$\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{CN}$	139.	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}$
287.	$\text{PhCH}_2\text{CN}$	140.	$(\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$
288.	$\text{trans-NCCH=CHCN}$	289.	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_3\text{H}_7$
333.	$\text{NC}(\text{CH}_2)_4\text{CN}$	290.	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$

Код	Формула растворителя	Код	Формула растворителя
291.	$(\text{CH}_3)_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	157.	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$
292.	$2\text{-OCH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$	158.	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$
293.	$3\text{-OCH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$	159.	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$
294.	$4\text{-OCH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$	160.	$\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$
295.	$\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{OCH}_3$	161.	$2\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$
296.	$\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_4\text{OCH}_3$	162.	$2,6\text{-(CH}_3)_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$
308.	$\text{CH}_2\text{=CHOBu}$	163.	$\text{CH}_3\text{NO}_2$
141.	$\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$	164.	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$
142.	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$	165.	$\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$
143.	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	166.	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$
144.	$\text{NH}_3$	297.	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2$
145.	$2\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$	298.	$2\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$
146.	$\text{H}_2\text{NNH}_2$	299.	$3\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$
147.	$(\text{CH}_3)_3\text{CNH}_2$	300.	$4\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$
148.	$\text{C}_3\text{H}_7\text{NNH}_2$	301.	$4\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$
334.	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{NH}_2$	314.	$(\text{CH}_3)_2\text{CHNO}_2$
149.	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$	167.	$\text{SO}_2$
150.	$\text{CH=CH-CH=CH-NH}$	168.	$(\text{CH}_3)_2\text{SO}$
151.	$\text{HN=C}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$	169.	$\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{SO}_2$
152.	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_3$	170.	$\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{SO}_2$
153.	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NHC}_2\text{H}_5$	171.	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$
154.	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	172.	$\text{CS}_2$
155.	$(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{N}$	173.	$\text{CH=CH-CH=CH-S}$
156.	$(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{N}$	174.	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$

## Продолжение таблицы I

Код	Формула растворителя	Код	Формула растворителя
308.	$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$	194.	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CH}$
315.	$\text{SO}_3$	195.	$1,2-(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4$
316.	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{Cl}$	196.	$1,3-(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4$
175.	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$	197.	$1,4-(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4$
176.	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	198.	$1-\text{CH}_3-4-\text{CH}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4$
177.	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	199.	$1,3,5-(\text{CH}_3)_3-\text{C}_6\text{H}_3$
178.	$\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	200.	$(\text{CH}_3)_6\text{C}_6$
179.	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$	201.	$\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2$
180.	$(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	202.	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_5$
181.	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$	203.	$\text{C}_{10}\text{H}_8$
182.	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$	204.	$1-\text{CH}_3-\text{C}_{10}\text{H}_7$
183.	$c-\text{C}_5\text{H}_{10}$	205.	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}$
184.	$c-\text{C}_6\text{H}_{12}$	309.	$1,2,4-(\text{CH}_3)_3-\text{C}_6\text{H}_3$
185.	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_{11}$	337.	$\text{C}_4\text{H}_9\text{CH}=\text{CH}_2$
186.	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}$	206.	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$
335.	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{CH}_3$	207.	$\text{CHCl}_3$
336.	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_3$	208.	$\text{CCl}_4$
187.	$\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	209.	$\text{CHCl}_2\text{CH}_3$
188.	$\text{C}_6\text{H}_{10}$	210.	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$
189.	$\text{C}_6\text{H}_6$	211.	$\text{CH}_3\text{CCl}_3$
190.	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	212.	$\text{CHCl}_2\text{CH}_2\text{Cl}$
191.	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$	213.	$\text{CHCl}_2\text{CHCl}_2$
192.	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	214.	$\text{CCl}_3\text{CHCl}_2$
193.	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$	215.	$cis-\text{CHCl}=\text{CHCl}$

Продолжение таблицы I

Код	Формула растворителя	Код	Формула растворителя
216.	$\text{trans-CHCl=CHCl}$	319.	$\text{CFCl}_3$
217.	$\text{CHCl=CCl}_2$	320.	$\text{CFCl}_2\text{CF}_2\text{Cl}$
218.	$\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$	321.	$1,2,4\text{-Cl}_3\text{-C}_6\text{H}_3$
219.	$\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$	338.	$\text{OCH}_2\text{CHCH}_2\text{Cl}$
220.	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl}$	238.	$\text{Br}_2$
221.	$\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$	239.	$\text{CH}_2\text{Br}_2$
222.	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{Cl}$	240.	$\text{CHBr}_3$
223.	$(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$	241.	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$
224.	$\text{Cl}(\text{CH}_2)_4\text{Cl}$	242.	$\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$
225.	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Cl}$	243.	$\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$
226.	$\text{c-C}_6\text{H}_{11}\text{Cl}$	244.	$(\text{CH}_3)_2\text{CHBr}$
227.	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	245.	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$
228.	$1\text{-CH}_3\text{-2-Cl-C}_6\text{H}_4$	246.	$\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$
229.	$1\text{-CH}_3\text{-3-Cl-C}_6\text{H}_4$	247.	$(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$
230.	$1\text{-CH}_3\text{-4-Cl-C}_6\text{H}_4$	248.	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{Br}$
231.	$1,2\text{-Cl}_2\text{-C}_6\text{H}_4$	249.	$\text{c-C}_6\text{H}_{11}\text{Br}$
232.	$1,3\text{-Cl}_2\text{-C}_6\text{H}_4$	250.	$\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}$
233.	$1,4\text{-Cl}_2\text{-C}_6\text{H}_4$	251.	$1\text{-Br-C}_{10}\text{H}_7$
234.	$1\text{-Cl-2-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4$	318.	$\text{CH}_3\text{Br}$
235.	$1\text{-Cl-4-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4$	252.	$\text{CH}_3\text{J}$
236.	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$	253.	$\text{CH}_2\text{J}_2$
237.	$1\text{-Cl-C}_{10}\text{H}_7$	254.	$\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$
310.	$\text{CFCl}_2\text{CFCl}_2$	255.	$\text{C}_3\text{H}_7\text{J}$
317.	$\text{CH}_3\text{Cl}$	256.	$(\text{CH}_3)_2\text{CHJ}$

## Продолжение таблицы I

Код	Формула растворителя	Код	Формула растворителя
257.	$C_4H_9J$	263.	$GeCl_4$
258.	$C_6H_5J$	264.	$SbCl_5$
259.	$C_5F_{12}$	311.	$CH_3CH=CHCOCl$
260.	$C_7F_{16}$	312.	$CH_2=C(CH_3)COCl$
261.	$C_6H_5F$	322.	$CH_3COCl$
262.	$SiCl_4$	323.	$C_6H_5COCl$
		324.	$CH_3COBr$

шей работы программы передаются следующие данные: значение заказанной температуры, индекс корреляционного уравнения, т.е. индекс найденной температуры в массиве температур, и значение найденной температуры, или массивы со значениями индексов корреляционных уравнений и соответствующих температур, если их было несколько.

Программа составлена так, что после выполнения заказа для одной температуры сразу же вычисляется на основе найденного корреляционного уравнения (найденных корреляционных уравнений) значение (значения) заказанной константы скорости или равновесия и печатается соответствующая часть протокола конечных результатов. Только после того имеет место переход к следующему заказанному значению температуры. Если при разных значениях температуры в конечном счете необходимо произвести одинаковые вычисления (например, для данной реакции имеются данные только при одной температуре), то эти вычисления и печать протокола не повторяются.

После выполнения расчетов и печати протокола при всех значениях температуры вводится КП и работа продолжается в соответствии со значением последней.



### Литература

1. Т.Д. Дриадо. Реакц. способн. орг. соедин., 21, 387(1984).
2. Таблицы констант скорости и равновесия гетеролитических органических реакций, т. 5(II). М., ВИНТИ, 1979.

УДК 541.6 + 681.3 : 541.127

ПАКЕТ ПРОГРАММ ДЛЯ МАШИННОГО ХРАНЕНИЯ И АВТОМАТИЧЕСКОГО ПОИСКА КОРРЕЛЯЦИОННЫХ УРАВНЕНИЙ И ВЫЧИСЛЕНИЯ КОНСТАНТ СКОРОСТИ И РАВНОВЕСИЯ

4. Алгоритм вычисления констант скорости и равновесия по данным поиска реакционной серии. Краткое руководство по использованию программы

Т.Ю. Юриадо

Кафедра органической химии, Тартуский государственный университет, г. Тарту, Эст. ССР

Поступило 13 декабря 1984 г.

Представлен алгоритм завершающего сегмента программы, который производит анализ кодов примечаний, поиск и вычисление констант заместителей, вычисление констант скорости и равновесия и некоторые другие действия. В Приложении приводится краткое руководство ввода исходных данных, иллюстрированное конкретным примером, и пример протокола результатов работы программы.

Описанные в двух предыдущих сообщениях<sup>1, 2</sup> сегменты поиска реакционной серии дали в конечном результате значения константам и элементам массивов, которые находят применение в завершающей части программы -- в сегменте обработки кодов примечаний, поиска и вычисления констант заместителей (КЗ) и вычисления констант скорости и равновесия по корреляционным уравнениям, а также в сегменте печати протокола решений заказа.

Из результатов сегментов поиска индекса реакционной серии по кодам реакций и заместителей такими являются код правил вычисления констант заместителей (КПВК) и константы,

определяющие вид отнесения заказанного заместителя к заместителю массива идентификации с переменным вторичным заместителем (ПВЗ). Названные последними константы, взятые вместе, именуются ниже информацией об отнесении и включают код последнего мостика, индекс ПВЗ по системе, приведенной в пункте 4 в сообщении<sup>3</sup>, коды вторичных заместителей заказа (КВЗ), отнесенных к коду ПВЗ массива идентификации, и массив последовательности совпадения и отнесения заместителей (МПС). Программа поиска реакционной серии относительно растворителя передает информацию в завершающие сегменты в виде значения параметра, именуемого признаком типа совпадения заказанного растворителя (ПТР); если ПТР меньше нуля, то в используемом в конечных расчетах уравнении одним из переменных факторов является растворитель, и для расчетов нужен также индекс найденного растворителя (ИНР). Из результатов поиска реакционной серии относительно температуры является важнейшим индекс (порядковый номер) корреляционного уравнения (ИКУ); в случае применения для расчетов корреляционного уравнения с температурой в качестве переменного фактора привлекается также заказанное значение температуры (Т).

Вызывающая программа управляет работой сегмента через значение параметра кратности вызова (ККВ). В ряде случаев предусмотрено вычисление заказанных констант по нескольким альтернативным уравнениям. При повторном вызове сегмента вычислений ККВ получает новое значение и часть сегмента пропускается.

Результатом работы сегмента, кроме вычисленного значения заказанной константы, является информация для блока печати, которая включает индексы типа множителей корреляционных уравнений, коды примечаний и пр.

Рассмотрим основные действия сегмента.

1. Извлечение кодов и индексов из массива комбинированных кодов.

Выполнение сегмента начинается с "распаковки" комбинированного кода (КККУ). Коды КККУ записаны в одномерный массив, индексы элементов которого соответствуют индексу корреляционного уравнения ИКУ (или другими словами -- индексам массива температур МТ, см.<sup>2</sup>) и в общем виде расширяваются-

ся как

$$\text{ККУ} = \text{ИП} \cdot 10^7 + \text{ИТК} \cdot 10^5 + \text{СИКУ},$$

где ИП, ИТК и СИКУ -- сводный индекс или код примечания, индекс типа константы скорости или равновесия и сводный индекс корреляционного уравнения, соответственно. Структура ИП будет рассмотрена в пункте 4. ИТК может иметь следующие значения (подробности см. в "Таблицах"<sup>4</sup>):

- 1  $\text{pK}_A$
- 2  $\text{pK}_B$
- 3  $\lg k_A$
- 4  $\lg k_{AB}$
- 5  $\lg k_{AC}$
- 6  $\lg k_{BC}$
- 7  $\lg k_{ABC}$
- 8  $\lg k_A / \lg k_H$
- 9  $\lg k_B$

Значение ИТК используется для управления печатью. СИКУ расширяется как

$$\text{СИКУ} = \text{ЧПКУ} \cdot 10^4 + \text{ИКУ},$$

ЧПКУ и ИКУ -- число параметров корреляционного уравнения и индекс корреляционного уравнения в массиве уравнений с ЧПКУ параметрами.

2. Проверка и переставление последовательности заместителей в информации об отнесении.

По элементам массивов информации об отнесении определяют число переменных заместителей как факторов в корреляционном уравнении (число отнесенных к заместителям массива идентификации заместителей заказа). Если это число больше единицы, проверяется соответствие последовательности отнесенных заместителей в массиве последовательности совпадения (МПС) к последовательности соответствующих переменным заместителям членов корреляционного уравнения. При необходимости осуществ-

вляются переставления элементов МПС и вычисляется исправленное значение кода правил вычисления констант заместителей (КПВК).

3. Коррекция индексов положения вторичных заместителей, отнесенных к коду переменного вторичного заместителя массива идентификации согласно КПВК.

Коррекции необходимы с целью унифицированного применения констант для мета- и пара-заместителей во всех ароматических циклах в тех случаях, когда последним мостиком является ароматический цикл, у которого нумерация положений не начинается со свободной валентности (гетероциклы, 2-нафтил). В этих случаях КПВК имеет значения 2, 3, 4 или 5.

4. Анализ примечаний и определение значения константы управления печатью примечаний.

Вычисляемый из комбинированного кода корреляционного уравнения сводный индекс примечания (ИП) может иметь следующие значения:

а) ИП = 0 -- примечаний к данному уравнению нет,

б)  $0 < \text{ИП} < 100$  -- прямой цифровой код примечания. Примечания служат в программе для конкретизации структуры соединения (cis-trans-изомеры, threo- и erythro-соединения), условий реакции (добавки) или методики измерений и т.п. Вся нужная заказчику информация выдается на печать в соответствии со значением константы управления печатью примечаний,

в)  $\text{ИП} > 100$  -- адрес сводного индекса примечания (СИП) в массиве СИП

$$\text{СИП} = \text{ЧП} \cdot 10^3 + \text{НАП},$$

где ЧП -- общее число примечаний для данного уравнения, а НАП -- их начальный адрес в массиве примечаний (МП).

МП предназначен для хранения информации в двух случаях:

- корреляционному уравнению относится более, чем одно примечание,

- корреляционное уравнение имеет одну или несколько альтернатив; т.е. корреляционная обработка произведена на основе двух или большего числа разных, но неразличимых в смысле адекватности описания, уравнений. В таком случае в



массиве примечаний указаны комбинированные коды альтернативных корреляционных уравнений (ККАУ) в виде:

$$\text{ККАУ} = \text{ИП} \cdot 10^5 + \text{СИКУ}.$$

ИП и СИКУ для альтернативных уравнений передаются через общее поле в основную программу и используются после вычисления заказанной константы по основному уравнению.

5. "Распаковка" индексов типа множителей корреляционного уравнения, переприсвоение множителей.

Индексы типа множителей корреляционного уравнения (ИТМУ) приведены в табл. I. Таблица содержит коды только для тех множителей, которые реально представлены в массивах. Нижний индекс указывает порядковый номер переменного заместителя. Буквой  $\alpha$  обозначен множитель перед температурным параметром ( $10^3/T$ ), а символы  $C_{(10^3/T) \cdot \delta^*}$  и т.п. обозначают множители перекрестного члена (в нашем примере  $(10^3/T) \cdot \delta^*$ ).

Таблица I

1. $Q_1^0$	28. $\omega$
2. $Q_2^0$	29. $\xi$
3. $Q_{R(1)}^0$	30. $\delta^c$
4. $Q_{R(2)}^+$	36. $C_{(10^3/T) \cdot \delta^*}$
5. $Q_{R(1)}^-$	41. $b$
6. $Q_{R(2)}^-$	42. $e$
7. $C_{\delta_1^0 \cdot \delta_2^0}$	43. $p$
15. $\alpha$	44. $y$
16. $C_{(10^3/T) \cdot \delta_1^0}$	45. $C_B \cdot \delta^0$
17. $C_{(10^3/T) \cdot \delta_{R(1)}^+}$	46. $C_E \cdot \delta^0$
18. $C_{(10^3/T) \cdot \delta_{R(1)}^-}$	47. $C_P \cdot \delta^0$
26. $g^+$	50. $C_E \cdot \delta_R^+$
27. $h$	51. $C_P \cdot \delta_R^+$

ИТМУ упакованы в массивы отдельно для одно-, двух-, трех- и других многопараметровых уравнений. Каждый элемент массива для однопараметровых уравнений содержит коды множителей четырех, двухпараметровых -- двух уравнений. В каждый элемент массивов для трех- и четырехпараметровых уравнений введены коды множителей одного уравнения, в массивах для уравнений с большим числом членов коды множителей одного уравнения занимают два последующих друг другу элемента массива.

Также в отдельных массивах расположены множители корреляционных уравнений (МКУ). Множителям однопараметровых уравнений в массиве отведено по два элемента на каждое уравнение (непарные элементы соответствуют свободным членам, а парные -- множителям), двухпараметровых уравнений по три элемента и т.д.

После "распаковки" ИТМУ, значения ИТМУ и МКУ присваиваются элементам двух рабочих массивов.

6. Поиск и вычисление констант заместителей, поиск констант растворителей.

Константы заместителей (КЗ) и константы растворителей (КР) в программе распределены по следующим массивам:

а) массив КЗ для функциональных групп и приравненных к ним заместителей. Содержит  $\delta^*$  и  $\varphi$ -константы для функциональных групп и приравненных к ним заместителей, а также для некоторых заместителей типа  $CX_1(i=1,n)H_{3-n}$ , имеющих прямые цифровые коды в табл. 4 в<sup>3</sup>. Индекс строки отыскивается при помощи вспомогательного массива, элементами которого являются прямые коды заместителей, а индексы элементов соответствуют индексам строк основного массива,

б) массив констант алкильных заместителей. Содержит  $\delta^*$ ,  $E_B$  и  $E_B^O$  и  $\varphi$ -параметры. Индексы первых пятидесяти строк равны кодам заместителей из табл. 4 в<sup>3</sup>, для остальных заместителей индекс устанавливает специальный сегмент программы,

в) массив констант заместителей типа  $CX_1(i=1,n)H_{3-n}$ . Содержит  $\delta^*$ ,  $E_B$ ,  $E_B^O$  и  $\varphi$ -параметры. Индекс строки устанавливается при помощи двух вспомогательных массивов,

г) массивы констант мета- и паразамещенных фенилов. Со-

держат  $\phi^0$  для мета- и  $\phi^0$ ,  $\phi_R^+$  и  $\phi_R^-$  для паразамещенных фенолов. Оба массива дополнены вспомогательными массивами для установления индекса строки,

д) массив КР. Содержит константы полярности (У), поляризуемости (Р), общей кислотности (Е) и общей основности (В) и имеет аналогично приведенному выше один вспомогательный массив.

Исходными данными поиска КР является индекс типа множителя уравнения (ИТМУ), а для поиска и вычисления КЗ, кроме ИТМУ, еще код правил вычисления констант заместителей (КПВК) и информация об отнесении.

Кроме указанных в пункте 3 значений 2, 3, 4 или 5 КПВК может иметь еще следующие значения:

- КПВК = 0 -- к переменному вторичному заместителю массива идентификации отнесен водород,
- КПВК = I -- прямой поиск из массивов КЗ или прямое суммирование констант для отдельных вторичных заместителей,
- КПВК = IO -- вычисление КЗ для алкильного заместителя, отнесенного к ПВЗ типа функциональных групп,
- КПВК = II или I2 -- вычисление КЗ алкильного заместителя, состоящего из одного или нескольких метиленовых мостиков и I--3 вторичных (алкильных) заместителей,
- КПВК = 2I -- вычисление КЗ заместителя  $CH_{1(i=1,n)}H_{3-n}$  по КЗ заместителей X,
- КПВК = 22 -- то же для заместителя  $CH_{j(j=1,m)}H_{2-m}CH_{1(i=1,n)}H_{3-n}$ .

В принципе вычисление (или хотя бы приблизительная оценка) КЗ по сегодняшним знаниям возможно только при определении  $\phi^*$  и  $\varphi$ . По этой причине отмеченное в пункте 2.4 сообщения<sup>3</sup> ограничение, которое сводилось к разрешению вторичного замещения только при последнем мостике, не является существенным при корреляционном подходе.

Вычислительные формулы для  $\phi^*$  5:

- при КВПК = I1--I2

$$\phi_{\text{сумм.}}^* = -0,49 + 0,204 \sum_i \phi_i^*$$

- при КПВК = 21

$$\delta_{\text{сумм.}}^* = -0.49 + 0.4 \sum_1 \delta_1^*$$

- при КПВК = 22

$$\delta_{\text{сумм.}}^* = -0.49 + 0.4 \sum_1 \delta_1^* + 0.4^2 \sum_j \delta_j^*$$

а для  $\varphi^6$

$$\begin{aligned} \varphi_{\text{сх}_1 \text{сх}_2 \text{сх}_3} = & 3.94 - 0.200(\varphi_{\text{сх}_1} + \varphi_{\text{сх}_2} + \varphi_{\text{сх}_3}) + 0.020(\varphi_{\text{сх}_1} \cdot \varphi_{\text{сх}_2} + \\ & + \varphi_{\text{сх}_1} \cdot \varphi_{\text{сх}_3} + \varphi_{\text{сх}_2} \cdot \varphi_{\text{сх}_3}) - 0.002 \varphi_{\text{сх}_1} \varphi_{\text{сх}_2} \varphi_{\text{сх}_3} \end{aligned}$$

Найденные значения КЗ и КР присваиваются элементам соответствующего рабочего массива.

#### 7. Вычисление заказанной константы скорости (равновесия)

Вычисление заказанной константы производится, исходя из найденных из массивов множителей корреляционного уравнения (МКУ) и найденных или вычисленных КЗ и КР. Исходный вариант программы параметризован на основе опубликованных в<sup>5</sup> "Таблиц корреляционных параметров". Принятая нами система обеспечивает возможность замены этих уравнений корреляционными уравнениями более общего типа или расчетными уравнениями, которые исходят из других принципов (например, основанные на каких-либо физических моделях), без изменений сегментов поиска реакционной серии, если названные уравнения построены на тех же основах, что и корреляционные уравнения, т.е. рассматриваются реакционные серии с одним или несколькими переменными вторичными заместителями. При этом одним уравнением может быть охвачен ряд реакционных серий.

8. Вычисление заказанной константы скорости (равновесия) по альтернативному уравнению.

Вычисление константы по альтернативному корреляционному уравнению отличается от расчетов по основному уравнению тем, что пропускаются действия, указанные в пунктах 1, 2, 3, и 4, а дополнительно записываются в вспомогательные массивы

найденные при первом цикле вычислений индексы типа множителей (ИТМУ) и КЗ (КР). При совпадении нового ИТМУ со старым пропускается поиск (вычисление) КЗ (КР) и используется ее уже найденное значение.

Как и в других сегментах, при выполнении описанных в этом сообщении действий возможны разные сообщения о сбоях и ошибках.

## Приложение

### КРАТКОЕ РУКОВОДСТВО ПО ИСПОЛЬЗОВАНИЮ ПРОГРАММЫ

#### I. Ввод исходных данных.

Исходные данные вводятся с перфокарт\*, пакет которых имеет следующую структуру:

- карточка команды очередного ввода (ККОВ),
- карточка с кодом реакции в общем виде (см. пункт 3 в<sup>3</sup>) в формате I 8, I 4,
- карточка с заказанным числом заместителей (см. блок-схему в<sup>1</sup>) в формате I 4,
- карточки с кодами заместителей в формате I 5 ; на каждой карточке по одному коду мостика или вторичного заместителя или признака конца перечня,
- ККОВ
- карточки (от одной до трех) с кодами растворителей (см. в<sup>2</sup>) в формате I 4 (первая карточка, с индексом первого компонента) или I 4, P 6. 3, I 3 (ИРК) (вторая и третья карточки, с индексом, концентрацией и показателем ее размерности второго и третьего компонентов),

Примечание: Концентрации компонентов бинарных и трехкомпонентных растворителей всегда желательно заказывать в молярных процентах (т.е. ИРК = 0, см. в<sup>2</sup>). Исключение составляют случаи, когда по сообщениям ранее решенных заказов известно, что для данного растворителя имеются данные только для

---

\* При переводе программы на ЭВМ с терминалами других типов (Интерактивными), возможен ввод данных в диалоговом режиме. Поэтому для общности, под перфокартой в данном случае следует понимать одну запись.



какой-либо другой размерности концентраций компонентов.

- ККОВ,

- карточки (от одной до трех) со значением (значениями) температуры в формате P 6.3,

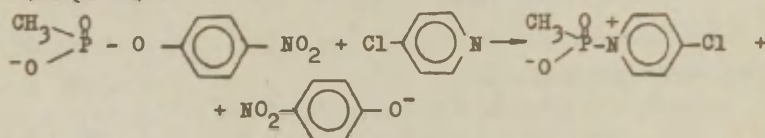
- ККОВ,

- карточка с константой продолжения (КП) (см. блок-схему в I) в формате I 2,

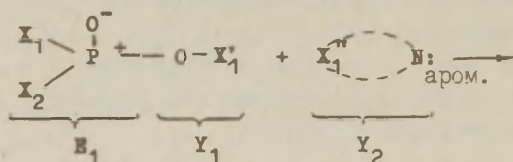
Ввод дальнейших исходных данных зависит от значения КП, как указано на блок-схеме в сообщении I.

## 2. Пример ввода исходных данных.

Заказывается константа скорости в воде при 25°C для следующей реакции:



Запись реакции в общем виде:



Коды заместителей:

$\text{X}_1(-\text{CH}_3)$	-I	-2	-I
$\text{X}_2(-\text{O}^-)$	-I	58	-I
$\text{X}_1'(\text{C}_6\text{H}_4 - \text{NO}_2)$	3	-I	4105 -I
$\text{X}_1''(\text{C}_6\text{H}_4 - \text{Cl})$	6	-I	4054 -I

Пакет перфокарт исходных данных:

//GO.FT05F001 DD

27250022 0

4

-1

```

      2
    -1
    -1
    58
    -1
      3
    -1
    4105
    -1
      6
    -1
    4054
    -1

//GO.FT05F002 DD
  1

//GO.FT05F003 DD
  25.0

//GO.FT05F004 DD
  0

```

### 3. Печать протокола результатов.

Протокол выдается в двух частях. После выполнения поиска реакционной серии по кодам реакции и заместителей печатается кодированный заказ и результаты поиска (положительные или отрицательные), а по окончании работы, после вычисления значения заказанной константы -- код заказа растворителя и значение заказанной температуры и результаты поиска: код найденной среды, значение температуры (включая интервал температуры при использовании уравнения, где одним из переменных факторов является температура), тип и значение константы, тип корреляционного уравнения, согласно которому вычислялась константа (используются коды, приведенные в табл. I этого сообщения) и примечания, как правило, в развернутом виде (исключение составляют, например, коды растворителей, по которым составлена корреляционное уравнение с переменным растворителем).

Таблица 2

## Пример протокола результатов работы программы

ЗАКАЗАНО				НАЙДЕНО			
КОД РЕАКЦИИ 27250022 0				ТИП РЕАКЦИИ 80 ИНДЕКС РЕАКЦИИ 641			
MSI ( 1)	-1	2	-1	MRI ( 1)	-1	2	-1
MSI ( 2)	-1	38	-1	MRI ( 2)	-1	58	-1
MSI ( 3)	3	-1 4105	-1	MRI ( 3)	3	-1 4105	-1
MSI ( 4)	6	-1 4054	-1	MRI ( 4)	6	-1 -1 -1	-1
ЗАКАЗАНО				НАЙДЕНО			
Среда	Темп.	Среда	Темп.	Константа	Уравнение	Примечание	
1	40,0	1	60,0	LGK(AB) = -6.26	1 + 3		

4. Протокол результатов работы программы по заказу, приведенному в пункте 2.

Протокол представлен в табл. 2.

По техническим причинам протокол приводится в несколько искаженном (сжатом) виде.

Варианты отрицательных ответов отмечены в соответствующих отрезках настоящего и предыдущих ( $v^1$ ,  $^2$ ) сообщениях.

#### Литература

1. Т.Ю. Юриадо. Реакц. способн. орг. соедин., 21, 387 (1984).
2. Т.Ю. Юриадо. Реакц. способн. орг. соедин., 21, 399 (1984).
3. Т.Ю. Юриадо, В.А. Пальм. Реакц. способн. орг. соедин., 21, 262 (1984).
4. Таблицы констант скорости и равновесия гетеролитических органических реакций, тт. I--4. М., ВИНТИ, 1975--1978.
5. Таблицы констант скорости и равновесия гетеролитических органических реакций, т. 5(II). М., ВИНТИ, 1979.
6. В.А. Пальм, Р.Я. Хиоб. Реакц. способн. орг. соедин., 18, 460 (1981).

КИНЕТИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ  $\alpha$ -ГАЛОГЕНДЕЗОКСИБЕНЗОИНОВ С  
АЛИФАТИЧЕСКИМИ АМИНАМИ. I. ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ АМИНА

Ж.П.Пискунова, В.Н.Матвиенко, А.Ф.Попов

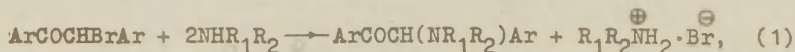
Институт физико-органической химии и углехимии АН УССР  
г.Донецк, 340114

Поступило 24 декабря 1984 г.

Изучена кинетика реакций  $\alpha$ -бромдезоксibenзоина с алифатическими аминами в бензоле при 25°C. Сделан вывод, что механизмы взаимодействия первичных и вторичных аминов, с одной стороны, и третичных, с другой, различны. Установлено, что стерически затрудненные амины ( $E_N \leq -3$ ) не образуют с  $\alpha$ -бромдезоксibenзоином продуктов реакции нуклеофильного замещения.

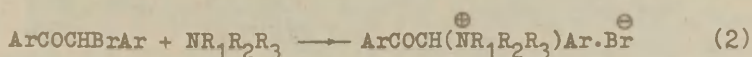
Реакции  $\alpha$ -галогенкетонa, в частности  $\alpha$ -бромдезоксibenзоинов (дезилгалогениды), с различными нуклеофилами изучены достаточно широко<sup>1,2</sup>. Однако алифатические амины, являющиеся удобной моделью в плане выяснения влияния структуры нуклеофильных реагентов на скорость и механизм образования аминокетонa, в кинетическом отношении не исследовались во все. Настоящая работа посвящена изучению взаимодействия алифатических аминов различных классов (первичные, вторичные и третичные) с  $\alpha$ -бромдезоксibenзоином в бензоле.

Анализ кинетических закономерностей и выделение образующихся продуктов показывает, что реакции  $\alpha$ -бромдезоксibenзоина с первичными и вторичными алифатическими аминами (как и в случае ароматических аминов<sup>3</sup>) протекают количественно и необратимо в соответствии со схемой (I)





а с такими третичными аминами, как триметил- и диметилбутил-амины — (2).



При участии диизопропил-, диэтилметил- и триэтиламинов, в которых атом азота сильно экранирован углеводородными радикалами, процесс протекает более сложно. Так например, в случае реакции триэтиламина с дезилбромидом вместо ожидаемого триэтиламмонийдезилбромиды были выделены дифенилдикетон ( $\text{ArCOCOAr}$ ), бромистоводородная соль исходного триэтиламина, а остаток представлял собой трудноразделимую смесь веществ (более подробно см. экспериментальную часть). Аналогичным образом ведут себя диизопропил- и диэтилметиламин. В нашу задачу не входило подробное выяснение механизма реакций с участием вышеуказанных аминов, однако ясно, что это взаимодействие имеет свои специфические особенности, обусловленные структурой амина. По-видимому, здесь имеет место отрыв протона от  $\alpha$ -углеродного атома субстрата с последующими разнообразными превращениями образовавшегося карбаниона<sup>4</sup>.

Для большинства же изученных аминов (табл.1) реакции протекают с образованием соответствующих  $\alpha$ -аминокетонов или их солей (уравнения (1) и (2)) и их скорость описывается уравнением второго порядка (первого по каждому из реагентов). Иногда (см. № 1, 4, 6 и 10) наряду с указанным бимолекулярным процессом имеет место поток, катализируемый второй молекулой исходного амина<sup>ж</sup>). В этом случае константы скорости некаталитической ( $k$ ) и каталитической ( $k_b$ ) реакций находили из линейной зависимости  $k_{\text{набл.}}$  от  $b$  ( $b$  — концентрация амина).

Сопоставление величин  $k$  (табл.1) показывает, что реакции  $\alpha$ -бромдезоксibenзоина с алифатическими аминами оказались весьма чувствительны к структуре последних. Так, снижение скорости в  $\sim 200$  и  $\sim 40$  раз, соответственно, при перехо-

<sup>ж</sup>) Отмеченный катализ наблюдается не для всех аминов и эффективность его мала (отношение  $k_b/k$  — от 2,3 (№ 10) до 6,5 (№ 1)), что не позволяет сделать определенные выводы о зависимости величины  $k_b$  от структуры аминов.

Таблица 1  
Константы скорости реакций  $\alpha$ -бромдезоксibenзоина с  
аминами в бензоле, 25°C

№ п.п.	А м и н	$k \cdot 10^4$ , л.моль <sup>-1</sup> .с <sup>-1</sup>	$k_b \cdot 10^2$ , л <sup>2</sup> .моль <sup>-2</sup> .с <sup>-1</sup>
1	Метиламин	5,51 $\pm$ 0,27	0,357 $\pm$ 0,003
2	Этиламин	5,22 $\pm$ 0,05	
3	н.-Бутиламин	5,20 $\pm$ 0,07	
4	изо-Пропиламин	0,683 $\pm$ 0,008	0,0374 $\pm$ 0,0002
5	трет.-Бутиламин	0,0272 $\pm$ 0,0008	
6	Диметиламин	45,8 $\pm$ 1,4	3,04 $\pm$ 0,13
7	Диэтиламин	1,14 $\pm$ 0,02	
8	Ди-н.-бутиламин	1,39 $\pm$ 0,02	
9	Диизобутиламин	0,673 $\pm$ 0,07	
10	Пиперидин	42,5 $\pm$ 0,4	0,987 $\pm$ 0,04
11	Триметиламин	1,85 $\pm$ 0,11	
12	Диметилбутиламин	0,243 $\pm$ 0,004	

де от н.-бутил- к трет.-бутиламину (ср. № 3 и 5) и от пиперидина к диэтиламину (ср. № 10 и 7) обусловлено возрастанием пространственного экранирования реакционного центра. Проявление стерических эффектов структуры аминов в данной реакции, как и в других процессах аминолиза<sup>5,6</sup>, приводит к тому, что между нуклеофильностью и основностью рассматриваемых соединений не наблюдается какой-либо определенной зависимости.

Заслуживает внимания изменение реакционной способности аминов различных классов. Так, переход от метил- к диметиламину (ср. № 1 и 6) сопровождается увеличением скорости процесса в  $\sim 8$  раз, а от диметил- к триметиламину (№ 6 и 11) — существенным<sup>5</sup> снижением ее (в  $\sim 25$  раз). Для реакций же фенацилбромид<sup>5</sup> и транс-п-нитрофенил- $\beta$ -хлорвинилсульфона<sup>6</sup> ускорение процесса при переходе от метил- к диметиламину больше, соответственно в  $\sim 13$  и  $\sim 380$  раз, но уменьшение скорости в случае триметиламина незначительное: в 1,6 и 1,3

раза соответственно. Отсюда можно сделать предположение, что взаимодействие  $\alpha$ -бромдезоксibenзоина с первичными и вторичными аминами, с одной стороны, и с третичными, с другой, осуществляется по-разному в отличие от аналогичных реакций фенацилбромидом и транс-п-нитрофенил- $\beta$ -хлорвинилсульфона, для которых ранее постулирован единый механизм с аминами различных классов<sup>5,6</sup>.

Для количественной оценки влияния структуры амина на скорость исследуемой реакции использовано уравнение<sup>7</sup>:

$$\lg k = \lg k_0 + \rho^* \Sigma \sigma^* + \delta E_N, \quad (3)$$

где  $\Sigma \sigma^*$  характеризует индукционное влияние заместителей у атома азота,  $E_N$  — стерический эффект молекулы амина,  $\rho^*$  и  $\delta$  — чувствительность реакционной серии к соответствующему влиянию.

Для первичных и вторичных аминов это уравнение имеет вид:

$$\lg k = (0,28 \pm 0,49) - (3,62 \pm 0,53) \Sigma \sigma^* + (1,62 \pm 0,18) E_N \quad (4)$$

( $s = 0,31$ ;  $R = 0,958$ ;  $N = 10$ )

Без учета константы скорости для трет.-бутиламина<sup>\*)</sup> корреляция заметно улучшается:

$$\lg k = (-0,34 \pm 0,29) - (2,91 \pm 0,32) \Sigma \sigma^* + (1,35 \pm 0,11) E_N \quad (5)$$

( $s = 0,16$ ;  $R = 0,980$ ;  $N = 9$ )

Привлечение результатов и по третичным аминам (табл. 11, 12, табл. 1) фактически свидетельствует об отсутствии корреляции:

$$\lg k = (-1,14 \pm 0,69) - (1,92 \pm 0,71) \Sigma \sigma^* + (1,34 \pm 0,31) E_N \quad (6)$$

( $s = 0,56$ ;  $R = 0,828$ ;  $N = 12$ )

Такое существенное ухудшение параметров корреляции при включении третичных аминов может также свидетельствовать в пользу разных механизмов для реакций этих аминов, с одной сторо-

\*) Исключение трет.-бутиламина также улучшает параметры корреляции по уравнению (3) для реакций алифатических аминов с 2,4-динитрохлорбензолом и бромистым метилом<sup>7</sup>.

ны, и первичных и вторичных, с другой. В тех же случаях, когда предполагается единый механизм для аминов различных классов<sup>6,8</sup>, их реакционная способность хорошо описывается уравнением (3)<sup>5,6</sup>.

Как было уже отмечено, пространственно затрудненные амины (диэтилметиламин,  $E_N = -3,0$ <sup>7</sup>; триэтиламин,  $E_N = -3,8$ <sup>5</sup>; диизопропиламин,  $E_N = -3,90$ <sup>7</sup>) в рассматриваемой реакции ведут себя аномально. Отсюда можно сделать вывод, что алифатические амины взаимодействуют с  $\alpha$ -бромдезоксibenзоином в соответствии с уравнениями (1) и (2) только при определенной стерической доступности реакционного центра в амине, когда  $E_N > -3$ . Причина иного пути превращения третичных аминов связана, по-видимому, с наличием атома водорода у первичных и вторичных аминов и его определенным участием в переходном состоянии. Для проверки этого предположения была изучена кинетика взаимодействия пиперидина и N-дейтеропиперидина с  $\alpha$ -бромдезоксibenзоином и фенацилбромидом в ацетонитриле<sup>\*</sup> при 25°C (табл.2). Отношение  $k_H/k_D$ , которое является количест-

Таблица 2

Константы скорости реакций  $\alpha$ -бромдезоксibenзоина и фенацилбромида с пиперидином ( $k_H$ ) и N-дейтеропиперидином ( $k_D$ ) в ацетонитриле, 25°C

Субстрат	$k_H$ , л.моль <sup>-1</sup> .с <sup>-1</sup>	$k_D$ , л.моль <sup>-1</sup> .с <sup>-1</sup>	$k_H/k_D$
$\alpha$ -Бромдезоксibenзоин	$0,93 \pm 0,01$	$0,737 \pm 0,009$	$1,27 \pm 0,02$
Фенацилбромид	$5,31 \pm 0,06$	$5,90 \pm 0,05$	$0,90 \pm 0,01$

венной мерой изотопного водородного эффекта, в случае фенацилбромида меньше единицы. Примерно такая же величина кинетического изотопного эффекта (0,86) наблюдается и для реакции этого субстрата с анилином и N,N-дидейтероанилином в

<sup>\*</sup>) Выбор в качестве растворителя ацетонитрила обусловлен отсутствием в нем каталитического потока.

нитробензоле<sup>9</sup>. В нашем случае  $\alpha$ -бромдезоксibenзоин, напротив, реагирует несколько быстрее с пиперидином, чем с его дейтерированным аналогом. Наличие хотя и небольшого первичного кинетического изотопного эффекта указывает на то, что здесь перенос протона осуществляется в скорость определяющей стадии. В случае третичных аминов, где водород отсутствует, указанное содействие невозможно.

Таким образом, на основании полученных данных можно сделать вывод о различии в механизмах для первичных и вторичных аминов, с одной стороны, и третичных, с другой, в исследуемой реакции.

### Экспериментальная часть

Амины и растворители очищали по известным методикам.  $\alpha$ -Бромдезоксibenзоин синтезировали и очищали, как описано в<sup>10</sup>. N-Дейтеропиперидин получали из пиперидина путем обмена с D<sub>2</sub>O<sup>11</sup>. Степень обмена водорода на дейтерий контролировали по ИК-спектру<sup>9</sup>. Установлено, что дейтерирование пиперидина осуществляется на ~90%. Все операции по приготовлению растворов и опыты с N-дейтеропиперидином осуществляли в сухой атмосфере бокса.

Кинетические измерения проводили в псевдомономолекулярных условиях при существенном избытке амина (до 70–90% превращения субстрата). За ходом процесса следили по количеству выделяющихся галогенид-ионов, определяемых аргентометрическим титрованием. При использовании в качестве растворителя ацетонитрила контроль осуществляли спектрофотометрически (по расходованию  $\alpha$ -бромдезоксibenзоина,  $\lambda = 266$  нм) или кондуктометрически (по накоплению выделяющейся по ходу процесса бромистоводородной соли амина). Все методы давали практически совпадающие результаты.

Константы скорости второго порядка рассчитывали по обычной формуле при  $b = \text{const}$ , учитывая среднее значение из 2–3 параллельных измерений. Оценку точности полученных результатов, расчет корреляционных параметров производили при помощи методов математической статистики.

Выделение продуктов реакций. В большинстве случаев с



количественным выходом (95-98%) получены аминокетоны или их хлоргидраты (табл.3, № 1-6) следующим образом. После завершения реакции между первичными или вторичными аминами и  $\alpha$ -бромдезоксibenзоином в бензоле реакционную смесь промывали 2%-ной соляной кислотой, водой, 2%-ным раствором едкого натра и опять водой. Бензольный раствор после осушивания безводным сульфатом натрия осторожно упаривали. Остаток представлял собой аминокетон. В связи с неустойчивостью образующихся аминокетонов в отдельных случаях выделяли их хлоргидраты путем пропускания в бензольный раствор аминокетона сухого хлористого водорода и дальнейшей кристаллизацией соли из спирта. Для триметиламина и диметилбутиламина выделившийся по окончании реакции осадок отфильтровывали, промывали абсолютным эфиром, после чего высушивали в вакууме (табл.3, № 7, 8). С помощью данных элементного анализа и ЯМР спектров было установлено, что, как и в случае пиридина<sup>13</sup>, указанные соли кристаллизуются в виде бензольных комплексов. При обработке бензольного комплекса триметиламонийдезилбромида избытком пикриновой кислоты в этаноле с количественным выходом был выделен устойчивый пикрат с т.пл. 218-219°C. Найдено %: С 57,61; Н 4,79; N 11,88.  $C_{23}H_{22}O_8N_4$ . Вычислено %: С 57,22; Н 4,60; N 11,61.


Продукты реакции  $\alpha$ -бромдезоксibenзоина с триэтиламином. Смесь 1,5 г  $\alpha$ -бромдезоксibenзоина, 2 мл триэтиламина в 50мл сухого бензола выдерживали 20 дней. Выпавший осадок (0,6 г) отделяли, кристаллизовали и идентифицировали как бромистоводородную соль триэтиламина. Из фильтрата без нагревания под вакуумом отгоняли бензол. Затем при кипении проводили экстракцию (трижды по 10 мл) циклогексаном<sup>\*</sup>), растворитель отгоняли, а продукт в виде желтых кристаллов (0,7 г) представлял собой дифенилдикетон<sup>14</sup>.

Продукты реакции  $\alpha$ -бромдезоксibenзоина с диизопропиламином. Смесь 2 г  $\alpha$ -бромдезоксibenзоина и 2,88 г диизопропиламина в 40 мл ацетонитрила выдерживали при комнатной температуре 18 дней. Затем ацетонитрил и избыточный диизопро-

<sup>\*</sup>) Оставшийся после экстракции смолистый остаток представлял собой трудноразделимую смесь веществ.

Таблица 3

Характеристика продуктов ( $C_6H_5COCH(R)C_6H_5$ ) реакции  $\alpha$ -бромдезоксibenзоина с алифатическими аминами

№ п. п.	R	Т. пл., °C		Найдено, %				Брутто- формула	Вычислено, %			
		эксп.	лит.	C	H	NaI	N		C	H	NaI	N
1	$NH_2CH_3 \cdot Cl$	216- 220	216- 220 <sup>12</sup>									
2	$NHC_2H_5$	208- 209a)		80,41	6,78		5,93	$C_{16}H_{17}NO$	80,30	7,16		5,85
3	$NHC(CH_3)_3$	93- 94		81,80	7,60		5,59	$C_{18}H_{21}NO$	80,86	7,91		5,24
4	$NH(CH_3)_2 \cdot Cl$	231- 233		69,65	6,43	12,76	5,19	$C_{16}H_{18}ClNO$	69,69	6,58	12,86	5,08
5	$NH(C_2H_5)_2 \cdot Cl$	185- 188	184- 188 <sup>12</sup>									
6	 $\cdot Cl$	240- 242	239- 242 <sup>12</sup>									
7	$N(CH_3)_3 \cdot Br \cdot C_6H_6$	80- 97		66,53	6,55	19,61	3,80	$C_{23}H_{26}BrNO$	66,99	6,34	19,40	3,40
8	$NC_4H_9(CH_3)_2 \cdot Br \cdot C_6H_6$	145- 146		68,73	7,27	17,54	3,57	$C_{26}H_{32}BrNO$	68,59	7,25	17,57	3,07

а) Приведена т. пл. хлоргидрата.

пиламин отгоняли под вакуумом без нагревания. Остаток обрабатывали циклогексаном (30 мл). Выпавший осадок отделяли и идентифицировали как бромистоводородную соль диизопропиламина. Установить состав и строение других продуктов не удалось.

#### ЛИТЕРАТУРА

- I. В.С.Караван, в кн.: Механизмы гетеролитических реакций. М., Наука, 38, 1976.
2. Д.А.Симонов, Е.А.Дрыгайлова, В.С.Караван. ЖОрХ, 14, 2102 (1978).
3. В.С.Караван, Т.Е.Жеско, Т.И.Темникова. Реакц.способн.орган.соедин., 5, 60 (1968).
4. Л.А.Перельман, А.Ф.Попов, Л.И.Костенко. Деп. в ВИНТИ, № 3664-75 (1975).
5. Л.М.Литвиненко, А.Ф.Попов, Ж.П.Гельбина. ДАН СССР, 203, 343 (1972).
6. А.Ф.Попов, В.В.Кравченко, Ж.П.Пискунова, Л.И.Костенко. Реакц.способн.орган.соедин., 16, 327 (1979).
7. С.В.Богатков, А.Ф.Попов, Л.М.Литвиненко. Реакц.способн.орган.соедин., 6, 1011 (1969).
8. Л.М.Литвиненко, А.Ф.Попов, Ж.П.Гельбина. ДАН СССР, 189, 546 (1969).
9. Л.М.Литвиненко, Л.А.Перельман, А.Ф.Попов. ЖОрХ, 8, 572 (1972).
10. Т.И.Темникова, В.С.Караван. ЖОХ, 34, 3157 (1964).
- II. А.Мэррей, Д.Л.Уильямс. Синтезы органических соединений с изотопами водорода. М., ИЛ, 1961.
12. Z.H.Goodson, R.B.Moffett. J.Am.Chem.Soc., 71, 3219 (1949).
13. D.J.Cooper, L.N.Owen. J.Chem.Soc., 538 (1966).
14. Справочник химика/ Под общ.ред.Б.П.Никольского и др. Л.-М., Химия, т.2, 1964, 478.

КИНЕТИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ  $\alpha$ -ГАЛОГЕНДЕЗОКСИБЕНЗОИНОВ С  
АЛИФАТИЧЕСКИМИ АМИНАМИ. 2. ВЛИЯНИЕ СРЕДЫ, ТЕМПЕРАТУРЫ  
И ПРИРОДЫ УХОДЯЩЕЙ ГРУППЫ В СУБСТРАТЕ

Ж.П.Пискунова, А.Ф.Попов, В.Н.Матвиенко

Институт физико-органической химии и углехимии АН УССР  
г. Донецк, 340114

Поступило 24 декабря 1984 г.

Исследована зависимость скорости реакции  $\alpha$ -галогендезоксibenзоинов с алифатическими аминами от характера среды, структуры амина, природы уходящей группы в субстрате и температуры. На основании анализа полученных данных сделан вывод, что механизм процесса с участием первичных и вторичных аминов несколько отличается от механизма для реакции третичных аминов. В то же время во всех исследованных реакциях скорость определяющей является стадия разрыва связи углерод - галоген; в переходных состояниях степень разрыва указанной связи практически одинакова.

В предыдущей работе<sup>I</sup> было показано, что реакции  $\alpha$ -бромдезоксibenзоина в бензоле с первичными и вторичными аминами, с одной стороны, и третичными, с другой, протекают по разным механизмам. С целью уточнения общности и различий указанных процессов в настоящей работе исследовано влияние на их скорость среды, природы уходящей группы в субстрате и температуры.

Эксперимент показал, что в ацетонитриле, как и в бензоле<sup>I</sup>, скорость рассматриваемых реакций описывается уравнением второго порядка (первого по каждому из реагентов).

Сопоставление полученных величин  $k$  (табл. I) между собой показывает, что реакционная способность аминов существенно

зависит от их структуры. При этом, как и в бензоле<sup>1</sup>, влияние строения первичных и вторичных аминов на их активность здесь хорошо описывается предложенным ранее<sup>2</sup> уравнением (I), учитывающим индукционное влияние радикалов у атома азота ( $\sum \sigma^*$ ) и пространственный эффект молекулы амина ( $E_N$ ):

$$\lg k = \lg k_0 + \rho^* \sum \sigma^* + \delta E_N \quad (I)$$

При обработке по нему данных табл. I (без учета трет.-бутиламина) получается зависимость:

$$\lg k = (2,03 \pm 0,26) - (2,89 \pm 0,28) \sum \sigma^* + (1,48 \pm 0,11) E_N \quad (2)$$

( $s = 0,17$ ;  $R = 0,980$ ;  $N = 11$ )

Сравнение соответствующих коэффициентов для реакций в ацетонитриле и бензоле<sup>1</sup>, где  $\rho^* = 2,91 \pm 0,32$  и  $\delta = 1,35 \pm 0,11$ , свидетельствует о том, что полярность растворителя практически не влияет на чувствительность рассматриваемой серии как к индукционному ( $\rho^*$ ), так и к стерическому ( $\delta$ ) эффектам структуры амина.

Таблица I

Константы скорости реакции  $\alpha$ -бромдезоксibenzoина с аминами в ацетонитриле, 25°C

№ п.п.	А м и н	$k \cdot 10^2, \text{ л.моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$
1	Метиламин	$19,6 \pm 0,1$
2	Этиламин	$7,68 \pm 0,02$
3	изо-Пропиламин	$1,18 \pm 0,01$
4	Бутиламин	$8,36 \pm 0,03$
5	трет.-Бутиламин	$0,0683 \pm 0,0007$
6	Циклогексиламин	$2,18 \pm 0,01$
7	Диметиламин	$108 \pm 1$
8	Диэтиламин	$1,67 \pm 0,02$
9	Метилпропиламин	$19,1 \pm 0,01$
10	Ди-н.-бутиламин	$2,00 \pm 0,01$
11	Диизобутиламин	$0,731 \pm 0,002$
12	Пиперидин	$93 \pm 1$
13	Триметиламин	$2,06 \pm 0,04$
14.	Диметилбутиламин	$0,219 \pm 0,002$



Включение в общее сопоставление третичных аминов (триметиламин и диметилбутиламин) приводит (уравнение (3)) к значительному ухудшению корреляции (ср. величины  $s$  и  $R$  в уравнениях (2) и (3)), что подтверждает сделанный ранее<sup>1</sup> вывод о различиях в механизме реакции  $\alpha$ -бромдезоксibenзоина

$$\lg k = (0,74 \pm 0,66) - (1,31 \pm 0,67)\Sigma\sigma^* + (1,22 \pm 0,31)E_R \quad (3)$$

( $a = 0,51$ ;  $R = 0,82$ ;  $N = 13$ )

с аминами разных классов.

В то же время непосредственное сопоставление констант скорости реакций с участием всех аминов в ацетонитриле (табл. I) и бензоле<sup>1</sup> показывает, что между ними существует хорошая корреляция ( $s = 0,17$  и  $r = 0,985$ ), т.е. здесь наблюдается ситуация, как и для реакций такого  $\alpha$ -бромкетона, как фенацилбромид<sup>3</sup>, где имеет место одинаковый механизм для реакций с участием первичных, вторичных и третичных аминов<sup>3,4</sup>. В ряде работ (см., например<sup>5</sup>) высказано предположение, согласно которому линейность между величинами  $\lg k$  данной и стандартной реакционных серий указывает на однотипность механизма рассматриваемых реакций. В соответствии с этим найденная нами зависимость может свидетельствовать об однотипности взаимодействия  $\alpha$ -бромдезоксibenзоина с аминами различных классов. Однако полученные нами данные показывают, что такой вывод можно делать только на основе многочисленных исследований и сопоставлений. В пользу этого говорят также и следующие факты. Так, влияние различных растворителей на соотношение реакционной способности содержащего атом водорода у азота (диметиламин) и не содержащего (триметиламин) аминов по-разному сказывается в реакции с участием фенацилбромида и  $\alpha$ -бромдезоксibenзоина (табл. 2). Если в первом случае, где предполагается единство механизма для реакций любых аминов, переход от диметиламина к триметиламину во всех растворителях сопровождается небольшим и примерно

Таблица 2

Константы скорости  $k \cdot 10^2$  (л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>) реакций фенацилбромида и  $\alpha$ -бромдезоксibenзоина с диметил- и триметиламинами в различных растворителях, 25°C

Растворитель	Амин	Фенацилбромид	$\alpha$ -Бромдезоксibenзоин
Бензол <sup>1,4</sup>	Диметиламин	$5,02 \pm 0,04$	$0,458 \pm 0,014$
	Триметиламин	$3,15 \pm 0,06$	$0,0185 \pm 0,0011$
Ацетонитрил	Диметиламин	$333 \pm 5$	$108 \pm 1$
	Триметиламин	$160 \pm 1$	$2,06 \pm 0,04$
Диоксан	Диметиламин	$20,7 \pm 0,3$	$1,97 \pm 0,04$
	Триметиламин	$7,18 \pm 0,09$	$0,0331 \pm 0,0005$
Метанол	Диметиламин	$6,61 \pm 0,08$	$1,60 \pm 0,02$
	Триметиламин	$3,57 \pm 0,03$	$0,174 \pm 0,002$

одинаковым уменьшением скорости (1,6 – 2,9 раз), то для реакции  $\alpha$ -бромдезоксibenзоина – изменения более существенны по абсолютной величине (9 – 60 раз) и зависят от свойств среды.

Все это может свидетельствовать в пользу более сложных соотношений в механизмах реакций с участием  $\alpha$ -бромдезоксibenзоина, чем фенацилбромида с названными аминами. В то же время влияние уходящей группы на скорость рассматриваемой в настоящей работе реакции (табл.3) практически не зависит от природы амина. Величины  $\gamma$ , характеризующие чувствительность к эффекту уходящей группы<sup>6</sup>, оказались выше, чем для реакций других  $\alpha$ -галогенкетонс с аминами<sup>7</sup>. Последнее указывает на высокую степень разрыхленности связи углерод-галоген в переходном состоянии<sup>6,7</sup> независимо от характера образования связи углерод-азот, которая должна быть различна для процессов с участием первичных и вторичных аминов, с одной стороны, и третичных, с другой<sup>1</sup>.

Таблица 3

Константы скорости  $k \cdot 10^2$  (л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>) и параметры уравнения  $\lg k = \lg k_0 + \gamma\tau$  [6] для реакций  $\alpha$ -галогендезоксibenзоинов ( $C_6H_5COCH(C_6H_5)X$ ) с аминами в ацетонитриле, 25°C

X	Метиламин	Диметиламин	Пиперидин	Триметиламин
Cl	$0,136 \pm 0,003$	$0,512 \pm 0,005$	$0,671 \pm 0,008$	$0,0131 \pm 0,0002$
Br	$19,6 \pm 0,1$	$108 \pm 1$	$93 \pm 1$	$2,06 \pm 0,04$
I	$54,6 \pm 0,2$	$308 \pm 1$	$284 \pm 3$	$6,48 \pm 0,07$
$\lg k_0$	$-7,50 \pm 0,78$	$-7,23 \pm 0,88$	$-6,82 \pm 0,69$	$-8,65 \pm 0,70$
$\gamma$	$1,38 \pm 0,17$	$1,47 \pm 0,19$	$1,38 \pm 0,15$	$1,42 \pm 0,15$
$s$	0,24	0,27	0,21	0,22
$r$	0,993	0,992	0,994	0,994

Таблица 4

Константы скорости  $k \cdot 10^2$  (л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>) реакций  $\alpha$ -бромдезоксibenзоина с аминами в ацетонитриле при различных температурах<sup>а)</sup> и их активационные параметры<sup>б, в)</sup>

№ п.п.	Амин	35°C	45°C	55°C	lg A	E <sub>A</sub> , кДж/моль	$\Delta S^\ddagger$ Дж/моль·град
1	Метиламин	30,1 ± 0,2	40,1 ± 0,2	49,5 ± 0,6	3,7	25,0	183
2	Бутиламин	10,1 ± 0,1	13,3 ± 0,1	19,5 ± 0,3	2,9	22,8	198
3	Диметиламин	120 ± 2	166 ± 1	202 ± 1	3,1	17,8	194
4	Ди-н.-бутиламин	3,11 ± 0,02	4,18 ± 0,04	5,62 ± 0,4	3,2	27,7	193
5	Пиперидин	107 ± 1	114 ± 1	185 ± 1	3,3	19,0	191
6	Триметиламин	2,53 ± 0,05	3,31 ± 0,04	4,15 ± 0,7	1,7	19,3	221
7	Диметилбутиламин	0,405 ± 0,012	0,627 ± 0,012		4,7	42,0	163

а) Величины  $k_{25^\circ}$  приведены в табл.1.

б) Среднеквадратичные отклонения при вычислении lg A, E<sub>A</sub> и  $\Delta S^\ddagger$  не превышали соответственно 0,2; 2,9 кДж/моль и 12 Дж/моль·град.

в) Для реакции с диметилбутиламином рассчитано по данным при температурах: 70° ((7,26 ± 0,11)·10<sup>-4</sup> л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>), 25°, 35° и 45°C.

Представляло интерес проследить, как сказывается изменение температуры на скорость взаимодействия  $\alpha$ -бромдезоксibenзоина с аминами различных классов. Соответствующие константы скорости и активационные параметры приведены в табл.4. Анализ последних показывает, что для реакций первичных и вторичных аминов изменение энтропии реакции постоянно (т.е. серия изоэнтропийна), для третичных - нет. Это дополнительно свидетельствует в пользу сделанного ранее<sup>1</sup> предположения, что третичные амины с  $\alpha$ -галогендезоксibenзоинами реагируют иначе, чем первичные и вторичные.

#### Экспериментальная часть

Использованные амины и растворители очищали по известным методикам.  $\alpha$ -Хлор<sup>8</sup> и  $\alpha$ -бромдезоксibenзоины<sup>9</sup> были получены и очищены, как описано.  $\alpha$ -Иоддезоксibenзоин получали обменной реакцией из бромпроизводного. Растворы 5 г  $\alpha$ -бромдезоксibenзоина в 15 мл ацетона и 3,3 г иодистого натрия в 50 мл ацетона быстро сливали при энергичном перемешивании и выдерживали один час при комнатной температуре. После фильтрации растворитель отгоняли под вакуумом водоструйного насоса. Оставшийся  $\alpha$ -иоддезоксibenзоин несколько раз промывали водой и многократно кристаллизовали из метанола. Т.пл. = 90,5-91,5°C. Найдено %: С 52,15; Н 3,50; I 39,62; C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>I<sup>01</sup>. Вычислено %: С 52,20; Н 3,44; I 39,39.

Измерения скорости реакций проводили при существенном избытке амина преимущественно спектрофотометрическим ( $\lambda$  = 266 и 310 нм) или кондуктометрическими методами. Иногда для проверки вышеназванных методик и при работе в диоксане применяли потенциометрический метод аргентометрического титрования образующегося по ходу процесса галогенид-иона.

Для реакций дезилгалогенидов со стерически затрудненными алифатическими аминами (триэтиламин, диизопропиламин) в ацетонитриле используемые методы контроля глубины протекания реакции (как по накоплению галогенид-иона, так и по расходованию исходного субстрата) дают разные и плохо воспроизводимые результаты. В качестве продукта реакции здесь получена смесь самых разнообразных веществ, идентифицировать которые



не удалось (см. также<sup>I</sup>).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ж.П.Пискунова, В.Н.Матвиенко, А.Ф.Попов. Реакц.способн. орган.соедин., 2I, 430 (1984).
2. С.В.Богатков, А.Ф.Попов, Л.М.Литвиненко. Реакц.способн. орган.соедин., 6, IOII (1969).
3. Л.М.Литвиненко, А.Ф.Попов, Ж.П.Гельбина. Реакц.способн. орган.соедин., 6, IIII (1969).
4. Л.М.Литвиненко, А.Ф.Попов, Ж.П.Гельбина. ДАН СССР, 203, 343 (1972).
5. Б.И.Истомин, В.А.Баранский. Успехи химии, 5I, 394 (1982).
6. Л.М.Литвиненко, А.Ф.Попов. Реакц.способн.орган.соедин. 2, 44 (1965).
7. Л.А.Перельман, А.Ф.Попов, Л.М.Литвиненко, И.И.Заславская. Реакц.способн.орган.соедин., 9, 929 (1972).
8. Синтезы орг. препаратов/ Под общ.ред. Блэтта и др., ИЛ, сб.2, 559, 1949 .
9. Т.И.Темникова, В.С.Караван. ЖОХ, 34, 3157 (1964).

УДК 541.127.547.332

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ИОНИЗАЦИИ НИТРОАЛКАНОВ  
В СМЕШАННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

IX. Фенилнитрометан в смесях вода-диметилсульфоксид  
и вода-диметилформамид

А.Э. Пихл, Т.П. Кангер, А.И. Тальвик

Тартуский государственный университет, кафедра органической химии, гор. Тарту, Эст. ССР, 202400

Поступило 15 ноября 1984 г.

Определены значения констант скорости реакции фенилнитрометана и фенилнитрометана- $d_2$  с гидроксидным ионом в смесях вода-диметилсульфоксид (1:1 и 1:2 по объему) и вода-диметилформамид (1:1). Даны значения активационных параметров и кинетических изотопных эффектов соответствующих реакций.

В предыдущих работах<sup>1, 2</sup> нами была исследована кинетика ионизации и изотопный эффект нитроэтана и нитроэтана- $d_2$  в смесях вода-диметилформамид и вода-диметилсульфоксид (1:1 по объему). Был сделан вывод, что ускоряющий эффект апротонной добавки обусловлен стабилизацией активированного состояния. В то же время точка для нитроэтана в смеси вода-диметилформамид отклоняется от общей изокинетической зависимости для ионизации нитроэтана в воде и в смешанных растворителях вода-диметилсульфоксид, вода-диметилформамид и вода-ацетонитрил. Кроме того, при этом наблюдается значение  $k^H / k^D \approx 1$ . Это побудило нас изучить аналогичные эффекты среды на изотопный эффект на примере фенилнитрометана, для которого скорости реакции отрыва протона

значительно выше, благодаря резонансной стабилизации активированного состояния.

### Экспериментальная часть

В работе использовались следующие реактивы:

- $C_6H_5CD_2NO_2$  -- синтезирован по методу Корнблюма<sup>3</sup>, фракционировался. Фракция с т.к.  $53^{\circ}$  при 0,025 мм рт. ст.;  $n_D^{20}$  1,5310,, очищена методом колоночной распределительной хроматографии: неподвижная фаза -- кислый силикогель (100 меш), подвижная фаза -- смесь гексана и метиленхлорида (1:1). Собирали фракцию, содержание примесей, в которой, согласно результатам ГХ хроматографии, не превышало 5%.  $n_D^{20}$  1,5329;  $d_{20}^{20}$  1,1585
- $C_6H_5CD_2NO_2$  -- синтезирован по<sup>4, 5</sup>, фракционировался, так как  $91,5--92^{\circ}C$  при 2 мм рт. ст.;  $n_D^{20}$  1,5315, содержание дейтерия 97,4% (по плотности)  $d_{20}^{20}$  1,1749.
- ДМСО -- ректифицированный, т.к.  $93,0--93,5^{\circ}C$  при 20 мм рт. ст.;  $n_D^{20}$  1,4772;  $d_4^{20}$  1,1016.
- ДМФ -- ректифицированный, т.к.  $68--69^{\circ}C$  при 30 мм рт. ст.;  $n_D^{20}$  1,4305;  $d_4^{25}$  0,9454.

Кинетика ионизации фенилнитрометана и фенилнитрометана  $d_2$  под действием щелочи (NaOH) исследовалась в смесях вода-диметилформамид (1:1 по объему) и вода-диметилсульфоксид (1:1 и 1:2 по объему) методом остановленной струи, описанным нами ранее<sup>1</sup>. Измерения проводили в псевдомономолекулярных условиях при нескольких разных концентрациях  $OH^-$  и при нескольких температурах. Концентрация нитросоединения в реакционной смеси после смешивания реагентов составляла  $5 \cdot 10^{-4}$  моль/л, а гидроксидного иона --  $0,01 \pm 0,07$  моль/л. Во всех опытах поддерживалась постоянная концентрация электролита (0,1 М) путем добавления NaCl. Рабочая длина волны равнялась 305 нм. Бимолекулярные константы скорости ( $k_{II}$ ) вычислялись методом наименьших квадратов как коэффициенты

Таблица I

Значения констант скорости реакции фенолнитрометана с  $\text{OH}^-$  и кинетического изотопного эффекта  $k^{\text{H}} / k^{\text{D}}$ . Указаны стандартные отклонения.  $n$  -- число использованных разных значений  $\text{OH}^-$ ,  $m$  -- общее число опытов

Среда <sup>а</sup>	$t$	$k_{\text{II}}^{\text{H}} \cdot 10^{-3}$ (л/моль.сек)	$n$	$m$	$k_{\text{II}}^{\text{D}} \cdot 10^{-3}$ (л/моль.сек)	$n$	$m$	$k^{\text{H}}/k^{\text{D}}$
$\text{H}_2\text{O}$	25	$0,151 \pm 0,003^{\text{б}}$			$0,0204^{\text{б}}$			7,4
	25	$0,151 \pm 0,004$	4	46	$0,0193 \pm 0,004$	4	56	7,8
50% ДМСО	15	$1,047^{\text{в}}$			$0,349 \pm 0,08$	5	56	3,0
	20	$1,38 \pm 0,21^{\text{Г}}$			$0,467^{\text{в}}$			2,95
	25	$1,73^{\text{Г}}$			$0,631 \pm 0,02$	4	62	2,74
	30	$2,08 \pm 0,22^{\text{Г}}$	5		$0,871^{\text{в}}$			2,38
	40	$3,69 \pm 0,18^{\text{Г}}$	4		$1,584^{\text{в}}$			2,32
	45	$4,47^{\text{в}}$			$2,140 \pm 0,08$	4	48	2,08
66,67% ДМСО	15	$8,51^{\text{в}}$			$2,651 \pm 0,3$	7	68	3,21
	20	$10,47 \pm 1,79^{\text{Г}}$	5		$3,02^{\text{в}}$			3,47
	25	$13,28^{\text{Г}}$			$3,50 \pm 0,4$	8	89	3,85
	30	$17,03 \pm 2,36^{\text{Г}}$	5		$4,37^{\text{в}}$			3,90
	40	$24,60 \pm 0,89^{\text{Г}}$	5		$5,89^{\text{в}}$			4,18
	45	$31,62^{\text{в}}$			$7,04 \pm 0,5$	7	79	4,49
50% ДМФ	25	$1,00 \pm 0,02^{\text{в}}$			$0,99 \pm 0,02^{\text{в}}$			1,03
	30,3	$1,02 \pm 0,02$	3	30	$1,02 \pm 0,03$	6	57	1,0
	35,3	$1,22 \pm 0,05$	3	30				
	45,3	$1,70 \pm 0,05$	3	30	$1,65 \pm 0,05$	3	30	1,03
	65,5	$2,95 \pm 0,17$	3	20	$3,03 \pm 0,05$	3	20	0,98

а -- указаны объемные %

б -- из работы<sup>6</sup>

г -- из работы<sup>7</sup>

в -- интерполированы по уравнению Аррениуса.

Таблица 2

Параметры уравнения Аррениуса для реакции фенилнитрометана и фенилнитрометана- $a_2$  с  $OH^-$  в смесях ДМСО- $H_2O$  и ДМФ- $H_2O$  при  $25^{\circ}$ . Указаны стандартные отклонения

Среда <sup>а</sup>	Моль% ДМСО или ДМФ	$E_a^H$	$E_a^D$	$lg A^H$	$lg A^D$
50% ДМСО	20, 21	-	$11,0 \pm 0,3$	-	$10,8 \pm 0,2$
66,67% ДМСО	33,63	-	$7,1 \pm 0,3$	-	$8,7 \pm 0,2$
50% ДМФ	18,9	$6,1 \pm 0,2$	$6,1 \pm 0,2$	$7,4 \pm 0,1$	$7,4 \pm 0,1$

а -- указаны объемные проценты

Таблица 3

Параметры уравнения Эйринга для реакции фенилнитрометана и фенилнитрометана- $a_2$  с  $OH^-$  в смесях ДМСО- $H_2O$  и ДМФ- $H_2O$  вместе с литературными данными

Среда <sup>а</sup>	Моль% ДМСО или ДМФ	$\Delta H^{\ddagger}_H$	$\Delta H^{\ddagger}_D$	$\Delta S^{\ddagger}_H$	$\Delta S^{\ddagger}_D$
$H_2O$ <sup>б</sup>	0	11,6	13,3	-9,4	-7,9
33,33% ДМСО	11,24	$9,2^B$	-	$-15,5^B$	-
50% ДМСО	20,21	$8,3^B$	10,4	$-15,8^B$	-11,2
66,67% ДМСО	33,63	$7,2^B$	6,5	$-15,6^B$	-20,6
50% ДМФ	18,9	5,5	5,5	-26,9	-26,9

а -- указаны объемные проценты

б -- из работы<sup>6</sup>

в -- из работы<sup>7</sup>



пропорциональности в координатах  $k_I$  и  $[\text{OH}^-]^*$ , либо по формуле  $k_{II} = k_I / [\text{OH}^-]$ . Полученные нами экспериментальные данные, вместе с данными из работ<sup>6, 7</sup>, а также соответствующие значения  $k^H/k^D$  приведены в табл. I.

Как видно из табл. I, полученное нами значение константы скорости ионизации фенилнитрометана под действием  $\text{OH}^-$  в воде хорошо согласуется с величиной, приведенной в работе<sup>6</sup>.

Ускорение реакции переноса протона, вызванное влиянием апротонной добавки, в случае фенилнитрометана несколько меньше, чем это было наблюдается для нитроэтана (II и I3 раз, соответственно). Однако ускорение реакции для дейтерированного фенилнитрометана во всех случаях превышает таковое для недейтерированного субстрата (II и 33 раза в смеси  $\text{H}_2\text{O}$ -ДМСО, 38 и I8I раз в I:2 смеси  $\text{H}_2\text{O}$ -ДМСО), вследствие чего величина изотопного эффекта резко падает. Что же касается водного диметилформамида, то значение изотопного эффекта  $k^H/k^D$  для диссоциации фенилнитрометана под действием щелочи неотличимо от единицы, как это было обнаружено ранее<sup>I</sup> для аналогичного процесса с участием нитроэтана.

Полученные нами активационные параметры согласно уравнению Аррениуса, а также активационные параметры в рамках уравнения Эйринга, совместно с некоторыми литературными данными, приведены в таблицах 2 и 3, соответственно.

### Литература

1. Тальвик А.И., Пихл А.Э., Пихл В.О. Реакц. способн. орг. соед., I6, вып. 3(59), 335(1979).
2. Тальвик А.И., Пихл А.Э. Реакц. способн. орг. соед., I6, вып. 3(59), 36I(1979).
3. N. Kornblum, H.O. Larson, R.K. Blackwood, D.D. Moobery, J. Amer. Chem. Soc., 78, 1497 (1956).

---

\*Вследствие относительно большого разброса экспериментальных точек систематические ошибки, выражающиеся в ненулевых значениях отрезка ординаты, в данном случае не могут быть надежно оценены.

4. R.P. Bell, D.M. Goodall, Proc. Roy. Soc., A294, 273(1966).
5. L.C. Leitch, Canad. J. Chem. 33, 400(1955)
6. James R. Keefe, N.H. Munderloh, Chem. Commun. 17(1974).
7. Carl D. Slater, Yau Wai (David) Chan, J. Org. Chem., 43, 2423(1978).

ЭЛЕКТРОННЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ХЛОРСОДЕРЖАЩИХ  
ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ. I. АМИНОПРОИЗВОДНЫЕ  
2,4,6-ТРИХЛОР-1,3,5-ТРИАЗИНА

Ю.Е.Сапожников, Я.Б.Ясман, Т.Г.Суханова, В.А.Данилов

Всесоюзный научно-исследовательский технологический  
институт гербицидов и регуляторов роста растений  
г.Уфа, 450029

Поступило 27 декабря 1984 г.

На основании сопоставления полученных данных по частотам ЯКР  $^{35}\text{Cl}$ , параметрам асимметрии градиента электрического поля исследована передача электронного влияния в аминопроизводных 2,4,6-трихлор-1,3,5-триазины. Установлены некоторые закономерности изменения ионности связи C-Cl под действием индуктивного влияния заместителей. Проведено сравнение электронной проводимости триазинового и бензольного колец.

Реакционная способность 2,4,6-трихлор-симм.триазины и его производных определяется как специфичностью строения цикла, формально подобного бензолу, так и природой функциональных групп. Наличие трех неподеленных пар у атомов азота, присутствие донорных или акцепторных заместителей вызывает значительную перестройку электронной системы в этих соединениях и приводит, соответственно, к различной химической активности. В рассматриваемом нами случае исследовалась передача электронного влияния аминогрупп в триазиновом кольце по данным ядерного квадрупольного резонанса на ядрах  $^{35}\text{Cl}$ .

К настоящему времени наиболее подробно исследованы закономерности изменения частот ЯКР ароматических соединений. Так, в работах (1, 2) найдена взаимосвязь частот ЯКР с константами, характеризующими природу заместителей, проведена количественная оценка проводимости ароматичес-

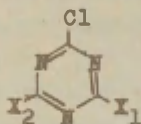
кого кольца. Авторами работ (3, 4) предпринята попытка распространения этих корреляционных зависимостей на гетероциклические системы путем введения поправок, учитывающих изменение двойного характера связи углерод-галоген и влияние гетероатомов. Для триазинового ряда нами исследовались частоты ЯКР  $^{35}\text{Cl}$  и параметры асимметрии градиента электрического поля, которые позволяют произвести, в рамках теории Таунса-Дейли, оценку ионности связей C-Cl, а также степень ее двоевязанности (5). В рассматриваемых структурах допускалось, что геометрия кольца при варьировании аминокрупп сохраняется постоянной и система главных осей тензора градиента электрического поля для галогена остается жестко закрепленной и внутримолекулярные взаимодействия, влияя на параметр асимметрии, не изменяют направления максимального градиента электрического поля. Только в этом случае следовало ожидать, что константы квадрупольного взаимодействия будут пропорциональны значениям реакционных констант заместителей.

#### Экспериментальная часть.

Аминопроизводные 2,4,6-трихлор-1,3,5-триазина синтезированы по методикам (6-9). Значения параметров асимметрии ( $\eta$ ) градиента электрического поля определены из фурье-образа огибающей спинового эха в магнитном поле на ядрах  $^{35}\text{Cl}$  (10, 11). Экспериментальные величины частот ЯКР ( $\nu_{\text{ЯКР}}$ ) и  $\eta$  получены на модифицированном спектрометре ЯКР ИС-3 в поликристаллических образцах при температуре 77К. Расчеты проведены по разработанным программам (10) на ЭВМ ВМС-12 фирмы "Николет". Результаты измерений определенных величин, констант квадрупольного взаимодействия ( $eQq$ ) и ее ионности ( $i$ ) приведены в таблице.

Для структур I-7, 14 мультиплетность спектра превышала число химически неэквивалентных атомов хлора в молекуле, что указывает на наличие двух кристаллографически независимых молекул в элементарной ячейке. Величины расщепления не превышали 1%. Для этих соединений в дальнейшем использовались средние значения частоты  $\nu$

Таблица  
Данные ЯКР  $^{35}\text{Cl}$  производных 2,4,6-трихлор-1,3,5-триазина



№	$X_I$	$X_2$	$\nu$ , МГц	$\omega_{\text{ср}}$ , МГц	$\eta$ , (%)	$I$ (%)
I*	Cl	Cl	36.7708 36.7384	74.131 74.067	$22 \pm 1$	10.2
2	Cl	NMe	35.839 35.459	72.708 71.343	$19 \pm 2$	14.3
3	Cl	NHEt	35.549 35.384	71.547 71.215	$19.5 \pm 1$	14.5
4	Cl	NH1-Pr	35.536 35.165	71.476 70.730	$18.5 \pm 1$	15.2
5	Cl	N(Me) <sub>2</sub>	35.529 35.457	71.416 71.271	$17.4 \pm 1$	15.4
6	Cl	N(Et) <sub>2</sub>	34.875	70.155	$18.7 \pm 1$	16.3
7	Cl	NC <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	35.307 35.080	71.613 70.555	$18.4 \pm 1$	15.5
8	NMe	NMe	33.900	67.99	$13 \pm 2$	21.1
9	NMe	NH1-Pr	33.660	67.682	$18 \pm 2$	19.5
10	NHEt	NHEt	33.713	67.678	$15 \pm 2$	20.7
11	NHEt	NH1-Pr	34.124	68.455	$13.5 \pm 1.5$	20.4
12	NH1-Pr	NH1-Pr	34.216	-	-	-
13	N(Me) <sub>2</sub>	N(Me) <sub>2</sub>	33.884 33.747 33.318	68.035 67.760 66.900	$15.4 \pm 3$	20.6
14	N(Et) <sub>2</sub>	N(Et) <sub>2</sub>	33.708	67.751	$17.3 \pm 2$	19.7
15	NC <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	NC <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	33.611	67.638	$19.3 \pm 3$	19.1

\* Частоты приводятся по (5).

#### Обсуждение результатов.

Следует отметить большой диапазон изменения частот ( $\sim 3$  МГц) при переходе от исходного 2,4,6-трихлор-1,3,5-триазина (соединение I) к дизамещенным продуктам, значительно превосходящий интервал частот для производных бен-



зола, имеющих подобные заместители. Значения параметра асимметрии на ядрах  $^{35}\text{Cl}$  указывают на большую, чем в ароматических системах, степень двоевязанности углерод-галоген, что связано, по-видимому, с большей  $\pi$ -акцепторной способностью триазинового кольца. Введение одной или особенно двух электронодонорных аминогрупп приводит к уменьшению  $\pi$ -акцепторной способности цикла и уменьшению степени двоевязанности атома хлора. Однако, в некоторых случаях (см. структуры 9, 15) наблюдаемые большие значения параметра  $\eta$  могут быть связаны со стерическим нарушением взаимодействия неподеленных пар азотсодержащих функциональных групп со связанным с ними триазиновым кольцом.

В ряде работ установлена принципиальная возможность применения  $\delta_{\text{мета}}$ -констант Гаммета при изучении влияния строения заместителей на скорость гидролиза симм-триазинов (12, 13). Нами также была предпринята попытка корреляции частот ЯКР с константами Гаммета. Регрессионная обработка средних значений  $\nu$  и  $\delta_{\text{м}}$  показала, что для рассматриваемого ряда производных наблюдается лишь приближительная линейная зависимость:

$$\nu(\text{МГц}) = 34.799 + 2.358 \delta_{\text{м}} \quad (r = 0.923) \quad (I)$$

позволяющая, однако, сделать вывод о более сильном, чем в ароматических системах, электронном влиянии заместителей на частоту атомов хлора. Это находится в соответствии с результатами работ (12, 13), в которых отмечалась более высокая проводимость гетероцикла.

При анализе частот ЯКР для полизамещенных азинов в работе (3) показано, что электронные взаимодействия в гетероциклах можно количественно характеризовать с помощью двухпараметровой корреляции (14) в единой реакционной серии с производными бензола. Отклонения от такой зависимости, наблюдавшиеся для соединений, имеющих гетероатом в  $\alpha$ -положении к связи C-Cl, были устранены введением эффективных индуктивных параметров  $\delta_{\text{Iэфф}}$  гетероатомной группировки  $-\text{H}$ , которые, кроме того, оказались зависимыми от числа соседствующих атомов азота. Применение приведенных в работе (3)  $\delta_{\text{Iэфф}}$  для рассматриваемого ряда симм-триа-

зинов обнаружило большие расхождения между вычисленными и экспериментальными значениями частот ЯКР, превышающие -0.65 МГц в случае соединения I и +1 МГц для соединений 8, 9, 10, 14, 15.

Известен другой подход к гетероциклическим системам, основанный на использовании модифицированного уравнения (4):

$$\nu \text{ (МГц)} = 34.826 + 1.024 \sum \sigma - \Delta \nu \quad (2)$$

где  $\Delta \nu$  учитывает изменение двоевязности связи C-Cl, обусловленное влиянием гетероатома. Сопоставление уравнений (1) и (2) указывает, что в этом случае  $\Delta \nu$  должно увеличиваться при переходе от трихлортриазина к дизамещенным производным, что не соответствует наблюдаемому характеру изменения параметров асимметрии. Этот факт указывает на неприменимость такого подхода к рассматриваемым соединениям.

Более обоснованным, в рамках теории Таунса-Дейли (15), является учет параметра асимметрии в расчете ионности связи (I), которая может быть сопоставлена с индукционными константами заместителей, т.к. последние расположены в м-положении к реакционному центру.

Сравнение значений I, представленных в таблице, с  $\sigma^{\text{H}}$  дает зависимость:

$$I (\%) = 25.5I - 2.66 \sum \sigma^{\text{H}} \quad (r = 0.977) \quad (3)$$

Корреляционное уравнение выведено по данным для 12 соединений. Использовались следующие константы заместителей:

$$\sigma^{\text{H}}_{\text{Cl}} = 2.89; \sigma^{\text{H}}_{\text{N(Me)}_2} = 1.1 \text{ (16)}; \sigma^{\text{H}}_{\text{NHMe}} = 1.018 \text{ (17)};$$

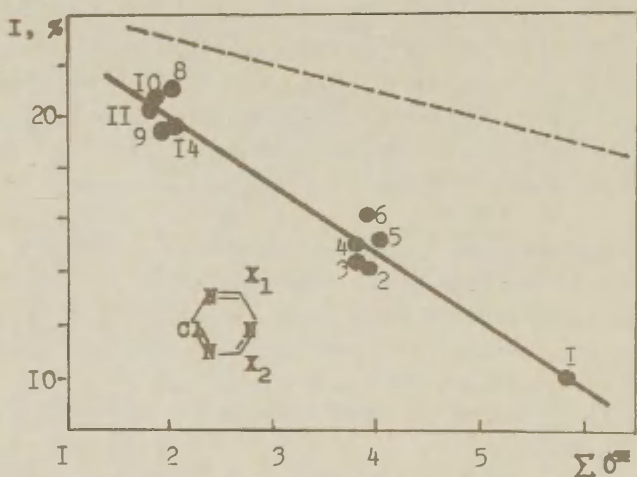
$$\sigma^{\text{H}}_{\text{NH-Pr}} = 0.899; \sigma^{\text{H}}_{\text{N(Et)}_2} = 1.0 \text{ (18)}.$$

Для сопоставления зависимости изменения ионности связи C-Cl под действием индуктивного влияния в ароматических соединениях и триазиновом ряду найдено аналогичное уравнение для производных монохлорбензола, имеющего заместители в 3 и 5 положениях:

$$I (\%) \sim 23 - 0.65 \sum \sigma^{\text{H}} \quad (4)$$

При выводе этого уравнения использовались эксперименталь-

ные данные по частотам ЯКР, а величины параметров асимметрии рассчитывались по корреляционному уравнению, полученному в работе (19), что было вызвано отсутствием в доступной литературе значений  $\eta$  для необходимого числа замещенных ароматических соединений. Хотя уравнение (4) носит лишь оценочный характер, сравнение индукционных членов в (3) и (4) показывает, что на ионность связи C-Cl заместители в триазиновом кольце влияют гораздо сильнее, чем в бензольном.



Корреляция между ионностью связи C-Cl и реакционными константами  $\sigma^+$ -Тафта заместителей для ряда производных 2,4,6-трихлор-симм. триазина (уравнение 3); для сравнения пунктиром показана зависимость 4.

Таким образом, исследование аминопроизводных 2,4,6-трихлор-1,3,5-триазина методом ЯКР позволило установить закономерности изменения ионности связи C-Cl в рассматриваемом ряду под действием индуктивного влияния заместителей. Отмечены более высокие электронная проводимость и  $\pi$ -акцепторная способность гетероцикла по сравнению с бензольным кольцом.

### Литература.

1. P.J.Bray, R.G.Barnes. J.Chem.Phys., 27, 551 (1957).
2. Е.Н.Тsvetkov, Г.К.Semin, D.I.Lobanov, М.И.Kabatchnik. Tetrahedron Letters, 2521 (1967).
3. И.Ф.Тупицын, Н.Н.Зацепина, Н.С.Колодина, А.В.Кирова. Этот журнал, 9, 1075 (1972).
4. P.J.Bray et.al. J.Chem.Phys., 28, 99 (1958).
5. Г.К.Семин, Т.А.Бабушкина, Г.Г.Якобсон. Применение ядерного квадрупольного резонанса в химии.- "Химия", Л., 1972, с.68.
6. Швейцарский пат. №457469. РЖХ, 1975, реф.23044П.
7. Английский пат. №253970. РЖХ, 1972, реф.7Н760П.
8. Пат. США №3573302. РЖХ, 1972, реф.ИН415Н.
9. Е.Н.Челов, Т.А.Суханова. Технология получения новых видов пестицидов.- БРП ВХО им.Д.И.Менделеева, Уфа, 1980, с.15.
10. Ю.Е.Сапожников, Я.Б.Ясман. Изв.АН СССР, сер.физ., т.42, №10, 2148 (1978).
11. Ю.Е.Сапожников. Исследование асимметрии тензора градиента электрического поля на ядрах со спином  $I=3/2$  импульсным методом ЯКР.- Кандидатская диссертация...физ.-мат.наук. Красноярск, 1983.
12. Т.Н.Быховская, О.Н.Власов. Этот журнал, 4, 510 (1967).
13. Т.Н.Быховская, О.Н.Власов, И.А.Мельникова, Н.Н.Мельников. Этот журнал, 9, 1149 (1972).
14. D.Biedenkapp, A.Weiss. J.Chem.Phys., 49, 3933 (1968).
15. С.Н.Townes et.al. J.Chem.Phys., 23, 118 (1955).
16. В.А.Пальм. Основы количественной теории органических реакций.- "Химия", Л., 1977, с.322.
17. Справочник химика. "Химия", М.-Л., 1964, т.3, с.960.
18. I.Ostrogovich, Elvine Fliegl, R.Bacalogly. Bulletin Stiintific fi tehnie al J.P.T. Seriechimie, 18, 105 (1973).
19. В.С.Гречешкин. Ядерные квадрупольные взаимодействия в твердых телах.- "Наука", М., 1973, с.178.

УДК 547.663

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ЗАМЕЩЕННЫХ  
ПРОИЗВОДНЫХ БИЦИКЛО/2,2,2/ОКТАНА

4. Исследование реакции селективной деоксигенизации диэтил-  
-2,5-диоксобицикло/2,2,2/октан-1,4-дикарбоксилата

А.О. Кыргесаар, Д.Е. Варес, А.И. Мюраус  
Тартуский госуниверситет, Лаборатория химической  
кинетики и катализа, 202400 г. Тарту, Эст. ССР

Поступило 28 декабря 1984 г.

Проверены и уточнены описанные в литературе  
пути деоксигенизации диэтил-2,5-диоксобицикло/2,2,  
2/октан-1,4-дикарбоксилата (I).

Контроль за степенью чистоты продукта, полу-  
ченного с использованием разных методик, осущест-  
влялся с использованием ГЖХ.

Сделана попытка использовать для получения  
диэфира II гидрирование соответствующего тозилгид-  
разона соединения I ( $T_3I$ ) с  $NaBH_4$  в среде диме-  
тилформамида (ДМФ).

Восстановление карбонильных групп в диэтил-2,5-диоксо-  
бицикло/2,2,2/октан-1,4-дикарбоксилате согласно общей схе-  
ме I имеет важное значение в синтезе производных бицик-  
ло/2,2,2/октана.



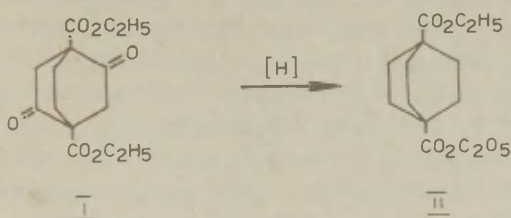


Схема I.

Использование классических методов превращения карбонильной функции до предельного углерода связано с определенными затруднениями.

Восстановление дикетона I по Вольфу-Кижнеру при обычно принятых условиях проведения реакций приводит к разложению скелета бицикло/2,2,2/октана, так как дикетон неустойчив в сильнощелочной среде<sup>1, 2</sup>.

По Клемменсену, в среде толуол-вода происходит восстановление карбонильных групп I с выходом 30%, но в качестве конечного продукта образуется соответствующая дикарбоксильная кислота<sup>3</sup>. В среде безводного этилового спирта и при большом разведении реагентов получается II (выход 40%)<sup>4</sup>. В литературе отмечается, что иногда выход достигает даже 67%. Однако, к сожалению, в последнем случае не приведены ни подробное описание синтеза, ни сведения о чистоте получаемого продукта<sup>5</sup>. Поскольку синтез по Клемменсену сопряжен с длительным нагреванием в сильноокислой среде при температуре кипения растворителя, то приходится опасаться протекания побочных реакций.

Хорошие результаты достигнуты путем десульфуривания соответствующего дитиокетала соединения I при помощи никеля

Рения<sup>6, 7</sup>. Использование этой методики ограничивает расход большого количества дитиолов (ядовито!) и никеля Рения.

Весьма желательно отыскать альтернативные пути получения II, не требующие использования вышеназванных реагентов.

В последнее время для восстановления различных классов органических соединений (в том числе и карбонильных) все больше используют комплексные гидриды металлов ( $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{NaBH}_3\text{CN}$  и др.). Во многих случаях восстановление комплексными гидридами происходит быстро, селективно относительно других функциональных групп и с высоким выходом (см., напр., 8 и др.).

Калиёти с сотрудниками<sup>9, 10</sup> советовали использовать натрийборгидрид для гидрирования тозилгидразонов в кипящем метиловом спирте или диоксане. Восстановление карбонильной функции до предельного углерода протекало с выходом 30--80%, хотя селективность  $\text{NaBH}_4$  в тех условиях реакции не очень высока. Более селективным средством является натрийборгидрид в полярных апротонных растворителях<sup>9, II</sup>.

Целью данной работы являлось сравнительное изучение разных методов восстановления дикетозифира I. При этом особое внимание уделено попытке использовать для этой цели  $\text{NaBH}_4$  в полярных апротонных растворителях.

#### Экспериментальная часть

Реактивы и растворители очищались и обезвоживались с использованием общепринятых методик. Их физические константы соответствовали литературным данным.

Для ГЖХ использовался хроматограф "Вырухром" А-I с колонкой 3 м х 2 мм, наполненный ХЕ-60 (5%) при температуре 200° С, газ-носитель -- азот.

Для вычисления выходов пользовались методом эталонной добавки.

#### I. Восстановление I по Клемменсену

Синтез был произведен по приведенной методике Хамбера<sup>4</sup>. Была получена вязкая жидкость с общим выходом 59--65%, т. кип. 143--146° С (3 мм рт. ст.),  $n_D^{26} = 1,4725$  (лит. дан-

ные: т. кип. II8--I26° (0,3 мм рт. ст.),  $n_D^{26} = 1,4680^4$ ; т. кип. I40--I45° (3 мм рт. ст.),  $n_D^{30} = 1,4723^3$ ; т. кип. II3--II5° (0,3 мм рт. ст.),  $n_D^{26} = 1,4660^6$ .

Хроматограмма содержала 5--6 компонентов, из которых второй (считая по порядку выделения) характеризовался временем ретенции II. Содержание его в смеси оценивалось 30%.

Исходя из работы<sup>5</sup>, варьировали соотношение цинка и компонента I. Оказалось, что при соотношениях цинка и I, равных 20 : I и 7 : I, выход и состав полученного продукта существенно не различались.

## 2. Восстановление I посредством десульфуривания соответствующего дитиокетала

Этандитиол был синтезирован согласно методике<sup>I2</sup>.

Дитиокеталь соединения I синтезировался согласно описанию<sup>6</sup>. Продукт имел т.пл. 88--89°С (лит. т. пл. 92°С<sup>7</sup>).

Сплав никеля Ренея (содержание никеля 44%) был обработан согласно описанию<sup>I3</sup> до нейтральной реакции (по лакмусу), затем был обработан 2--3 порциями безводного этилового спирта и непосредственно использован в процессе гидрирования.

Гидрирование дитиокетала в присутствии никеля Ренея в этаноле проводили согласно методики Робертса<sup>6</sup>, используя вместо 95% безводный этанол в роли растворителя. Выход составил 85--95%, т. кип. I44--I46°С (3 мм рт. ст.);  $n_D^{25} = 1,4663$ . Хроматограмма содержала только один пик. Лит. данные<sup>6</sup>: выход 52--70%, т. кип. II3--II5°С (0,3 мм рт. ст.),  $n_D^{26} = 1,4660$ .

## 3. Попытка восстановления I с $\text{NaBH}_4$ через соответствующий тозилгидразон в ДМФ

п-Тозилгидразин синтезировали согласно<sup>I4</sup>, т. пл. I07--I09°С, лит.<sup>I4</sup> т. пл. I06--I09°С.

Тозилгидразон соединения I ( $\text{T}_3\text{Г}$ ) синтезировали по аналогии<sup>II</sup>.

I,7 г соединения I и 2,9 г п-тозилгидразина растворяли в 5 мл безводного этанола и нагревали 8 часов с обратным холодильником. При охлаждении выпавшие бледно-желтые крис-

таллы отсасывали. Выход 94--96%, т. пл. 225--227° С. После перекристаллизации из этанола т. пл. 228--229° С и элементный состав для  $C_{28}H_{34}O_8N_4S_2$  вычислен: С 54,35; Н 5,54; N 9,06, найден С 53,91; Н 5,35; N 9,11.

Полученный  $T_3Г$  получался довольно чистым и использовался в процессе гидрирования без перекристаллизации.

Методика восстановления тозилгидразона дикетозэфира I под воздействием с  $NaBH_4$

Опыт 4 К раствору 0,9 г тозилгидразона соединения I в 50 мл сухого ДМФ в течение 60 минут добавляли 2 г натрийборгидрида. Раствор перемешивали при комнатной температуре 48 часов и при темп. 60° С 10 часов. При охлаждении раствор нейтрализовался 10% раствором HCl и затем осуществлялась экстракция эфиром. Вытяжки эфира промывали водой и сушили над безводным  $MgSO_4$ . После этого эфир отгоняли и остаток анализировали методом ГЖХ. Был получен пик эфира II без примесей с выходом 10--12%.

Опыт 5 Значение pH = 3,8 раствора поддерживалось путем добавления по каплям конц. HCl и кислотность раствора проверяли использованием универсальной индикаторной бумаги. Дальнейшая обработка была аналогична опыту 4.

С целью выяснения оптимальных условий проведения реакции варьировали температуру, продолжительность нагревания, pH раствора, молярного соотношения  $NaBH_4$  и тозилгидразона. Самое успешное соотношение было  $NaBH_4$  и  $T_3Г$  = 30 : 1. Суммарные данные представлены в табл. I.

Ряд опытов при молярном соотношении  $NaBH_4$  и  $T_3Г$  = 30 : 1 были сделаны при варьировании растворителя. Так, вместо ДМФ использовали ДМСО, диглюм или 80% смесь диглюм-вода. К сожалению, выход продукта II при этом не улучшался.

Аналогично работам<sup>15, 16</sup>, в роли растворителя использовали и уксусную кислоту. При ГЖХ анализе была получена сложная хроматограмма (5 пиков), целевого продукта среди них не обнаруживалось.

### Заключение

Полученные результаты показывают, что лучшим методом селективной деоксигенизации дикетозфира I является метод десульфурирования соответствующего дитиокетала под воздействием никеля Ренея. Получается чистый продукт с хорошим выходом 85--95%.

Восстановление по методике Клемменсена дает загрязненный продукт с низким выходом.

Методика гидрирования соответствующего тозилгидразона соединения I с  $\text{NaBH}_4$  в ДМФ не имеет препаративного значения, поскольку выход целевого продукта достигает при этом лишь 10--12%.

Таблица I

Восстановление карбонильных групп тозилгидразона  
соединения I ( $\text{T}_3\text{Г}$ ) в диметилформамиде

Опыт №	$\text{T}_3\text{Г}$ : в молях	pH раств.	Условия ре- акции темп. °C/ время (в ч.)	Выход в %	Примечание
1	I : 8	8	50/30	-	
2	I : 20	8	20/12 60/6	-	
3	I : 20	8	100/5	-	Образовался густой гель
4	I : 30	8	20/48 60/10	10--12	
5	I : 30	3,8	20/2 60/3	3--4	
6	I : 30	8	60/24	10	Образовался гель



## Литература

1. H.D. Holtz, L.M. Stock, J. Amer. Chem. Soc., 86, 5188(1964).
2. G.L. Buchanan, N.B. Kean et al., Tetrahedron, 31, 1583 (1975).
3. P.C. Guha, Ber., 72, 1395 (1939).
4. L.G. Humber, G. Myers et al., Can. J. Chem., 42, 2 (1964).
5. C.F. Wilcox, J.S. McIntyre, J. Org. Chem., 30, 777 (1965).
6. J.T. Roberts, W.T. Moreland, J. Amer. Chem. Soc., 75, 2167 (1953).
7. R. Lukeš, J. Langthaler, Coll. Czech. Chem. Comm., 24, 2109 (1959).
8. R.O. Hutchins, B.E. Maryanoff et al., J. Amer. Chem. Soc., 93, 1793 (1971).
9. L. Caglioti, Tetrahedron, 22, 487 (1966).
10. L. Caglioti, P. Crasselli, Chem. Ind. (London), 153 (1964).
11. R.O. Hutchins, C.A. Milewski et al., J. Amer. Chem. Soc., 95, 3662 (1973).
12. А. Специале. "Синтезы органических препаратов", сб. 4, стр. 569, Изд-во ин. лит., Москва, 1953.
13. Г. Биллика, Г. Адкинс. "Синтезы органических препаратов", сб. 4, стр. 349, Изд-во ин. лит., Москва, 1953.
14. Л. Фрицман, Р.Л. Мишел и др. "Синтезы органических препаратов", сб. 12, стр. 143, Изд-во "Мир", Москва, 1966.
15. R.O. Hutchins, N.R. Natale, J. Org. Chem., 43, 2299 (1978).
16. G.W. Gribble, W.J. Lelley et al., Synthesis, 10, 763 (1978).

УДК 547.663

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ЗАМЕЩЕННЫХ  
ПРОИЗВОДНЫХ БИЦИКЛО/2,2,2/ОКТАНА

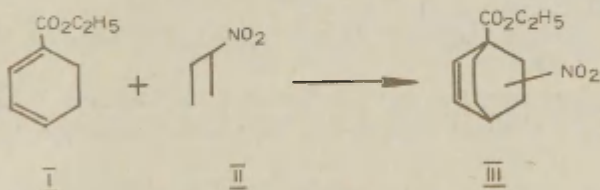
5. Конденсация этилового эфира 1,3-циклогексадиен-карбо-  
ной кислоты с нитроэтиленом

А.О. Кыргесаар, Н.Я. Иохансон, И.К. Аннус  
Тартуский госуниверситет, Лаборатория химической  
кинетики и катализа, 202400 г. Тарту, Эст. ССР

Поступило 28 декабря 1984 г.

Изучалась конденсация этилового эфира 1,3-ци-  
клогексадиен-карбоновой кислоты (I) с нитроэтиле-  
ном (II) в безводном  $C_6H_6$ , а также в отсутствие ра-  
створителя. Получен аддукт (III) с выходом 62--90%,  
т. кип.  $122^{\circ}C/1-2$  мм. Строение III исследовали с по-  
мощью ИК-спектроскопии.

Взаимодействие этилового эфира 1,3-циклогексадиен-кар-  
боновой кислоты с нитроэтиленом по пути диенового синтеза,  
по всей вероятности, протекает согласно общей схеме<sup>I</sup>.



Благодаря сопряжению нитрогруппы с двойной связью, нитроэтилен гораздо активнее должен вступать в конденсацию с диенами, чем другие замещенные этилены (см., напр., 2-3).

Непосредственной реакции диенов с неопределенными нитросоединениями всегда сопутствует параллельно протекающая полимеризация нитросоединений, снижающая выход аддукта<sup>4</sup>. Особенно легко протекает полимеризация в присутствии влаги и щелочных примесей.

Для стабилизации нитроэтилена, предотвращения его полимеризации, а также увеличения выхода целевого продукта реакции за счет уменьшения потерь на образование полинитроэтилена, иногда используют нитроэтилен в реакции Дильса-Альдера.

Поскольку нитроэтилен служит ценным и активным синтоном в синтезе органических соединений, вопрос о его стабилизации исследовался неоднократно (см., напр., 6--7). В последнее время<sup>3, 7</sup> подчеркивалось, что реакцию диеновой конденсации нитроэтилена целесообразно проводить при низкой температуре и в среде безводного бензола. Отмечают, что нитроэтилен в виде 10% раствора в безводном бензоле при +10°C является стабильным в течение 6 месяцев<sup>7</sup>.

Поскольку диеновая конденсация этилового эфира 1,3-циклогексадиен-карбоновой кислоты с нитроэтиленом не описана ранее в литературе, целью настоящей работы было изучение условий для оптимального проведения реакции /4+2/ циклоприсоединения.

#### Экспериментальная часть

ИК-спектры исследованных соединений регистрировались на спектрометре ИКС-29. Образцы твердых веществ в вазелиновом масле, жидкие -- в виде капли на стеклах

Этиловый эфир 1,3-циклогексадиен-карбоновой кислоты синтезировали по методу Гроба и Ота<sup>8</sup> (см. 9).

2-Нитроэтанол получен при конденсации нитрометана с параформамидом<sup>10</sup> и имеет константы, соответствующие литературным.

Нитроэтилен был получен дегидратацией 2-нитроэтанола с фта-

левым ангидридом<sup>4</sup>, многократно сушился с  $MgSO_4$  и перегонялся, т.кип. 38--39° при давлении 80 мм рт. ст. (лит. 4 38-39°C/80 мм рт.ст.). Сохранялся в виде 10% раствора в безводном бензоле при +10°C.

Конденсация этилового эфира 1,3-циклогексadiens-карбоновой кислоты с нитроэтиленом (II) in situ в реакции Дильса-Альдера была проведена по аналогии<sup>5</sup>.

2 г (0,013 моль) этилового эфира 1,3-циклогександиен-карбоновой кислоты, 2,28 г (0,025 моль) 2-нитроэтанола, 3,70 г (0,025 моль) фталевого ангидрида и 2,75 г (0,025 моль) гидрохинона нагревали в течение 30 минут в запаянной ампуле в атмосфере аргона при 100--120°C. Затем температуру поднимали до 140--150°C и нагревали при этой температуре 24 ч. После остывания реакционную смесь экстрагировали бензолом. После отгонки растворителя было получено 0,33 г (II, 2%) желтовато-белого кристаллического соединения, т.пл. 160--170°C (разлагается).

Опыт повторяли и в среде безводного бензола (4 мл). Получено 0,40 г (I6%) кристаллического вещества с т.пл. 160--170°C. При хранении полученный продукт темнеет.

Часть полученного продукта перекристаллизовывалась из бензола. Данные элементарного анализа следующие: элементарный состав для целевого продукта  $C_{11}H_{16}O_4N$  вычислен C 58,39; H 7,13; N 6,19; найден C 58,38; H 7,39; N 6,20. Вычислено для  $(-CH=CHNO_2)_2$  C 58,43; H 7,44; N 6,90.

В ИК-спектре наблюдалась полоса поглощения при 1555  $cm^{-1}(NO_2)$ .

Конденсация этилового эфира 1,3-циклогексadiens-карбоновой кислоты (I) с нитроэтиленом (II)

Нитроэтилен был синтезирован, тщательно сушился с безводным  $MgSO_4$  и перегонялся в вакууме. Непосредственно после дистилляции II разбавлялся безводным бензолом. Сохранялся в виде 10% раствора.

В опытах I--2 использовался свежеприготовленный нитроэтилен.

Типичные опыты (см. опыт 7, табл. I).

Таблица I

Данные о конденсации этилового эфира I,3 циклогексади-  
ен-карбоновой кислоты (I) с нитроэтиленом (II)

№ пп	К-во диена (I) и диено- фила (II) в г (в молях)	Условия реакции			Выход прод. III в %		Приме- чания
		Раство- ритель	Темп. ос	Время ч.	а)	б)	
1	I,6(0,010)I	-	комн.	48	-	-	50% твер- дого поли- мера
	I,0(0,013)II						
2	I,6(0,010)I	-	100	I	-	-	Разлагает- ся, выделя- ются корич- невые пары
	I,0(0,013)II						
3	I,6(0,010)I	67% в бензоле	комн.	26	-	-	40% твердо- го полимера
	I,0(0,013)II						
4	I,6(0,010)I	10% в бензоле	комн.	3 мес.	74	33	При дистилл. остается обильный темный ос- таток
	I,0(0,013)II						
5	I,6(0,010)I	-"	80	II	64	34	
	I,0(0,013)II						
6	2,5(0,025)I	-"	80	18	71	48	-"
	2,0(0,027)II						
7	3,7(0,024)I	-"	80	24	90	62	-"
	2,2(0,029)II						
8	3,3(0,021)I	-"	80	30	-----		Продукт III гидрировали над PtO <sub>2</sub> После пере- гонки 66% выхода
	2,0(0,027)II						
9	I,6(0,010)I	-"	100	18	87	49	При дистил- ляции оби- льный тем- ный остаток
	I,0(0,013)II						

а) выход рассчитали по непрореагировавшему диену

б) выход рассчитали по перегоняющему аддукту (III).



К 3,7 г (0,024) диена добавляли 26 мл 10% раствора нитроэтилена в безводном бензоле в течение 6 часов при температуре 80°C. Нагревание смеси с обратным холодильником в атмосфере сухого аргона при температуре 80°C продолжали в течение 18 ч. Затем растворитель (бензол) отгоняли при уменьшенном давлении и остаток перегонялся в вакууме. Желтоватое масло перегонялось при 122°C/1--2 мм рт.ст. Выход более 62%. При дистилляции и хранении полученный продукт быстро темнеет.

В связи с видимым разложением полученного продукта выход был рассчитан: а) по непрореагировавшему и отгоняющему диену (т. кип.  $\leq 75^\circ\text{C}$  при 1--2 мм рт. ст.); б) по перегоняющему продукту III (т. кип. 122°C/1--2 мм рт.ст.).

Опыт 8 (табл. I).

Этот синтез осуществили аналогично синтезу 7. Реакционную смесь выдерживали 24 часа при 80°C, затем бензол отгоняли при уменьшенном давлении, полученный аддукт сразу гидрировали над  $\text{PtO}_2$  в среде безводного спирта в атмосфере водорода (при атмосферном давлении). Катализатор отфильтровывали и растворитель отгоняли в вакууме. Остаток перегонялся при т. кип. 125--127°C/1--2 мм рт.ст. Было получено светло-желтое масло (66%) с характерным запахом эфиров бицикло/2,2,2/октан-карбоновой кислоты.

В ИК-спектре наблюдались следующие полосы поглощения ( $\text{см}^{-1}$ ): 853 ( $\text{NO}_2$ ), 1070--1250 (C-O); 1340, 1555 ( $\text{NO}_2$ ); 1730 (C=O), 2880, 2940, 2985 ( $\text{CH}_2$ ).

Результаты синтезов представлены в табл. I.

#### Обсуждение результатов

Из приведенных данных следует, что взаимодействие нитроэтилена с диеном I сильно зависит от его склонности к полимеризации. Наиболее целесообразно использовать разбавленный (10%) раствор нитроэтилена в безводном бензоле. Оптимальная температура синтеза 80°C. После 24-часового нагревания в атмосфере сухого аргона был получен продукт с температурой кипения 122°C при 1--2 мм рт.ст. Выход, рассчитанный на основе непрореагировавшего диена, составил 90%. Полученное

вязкое, слегка желтоватое масло имеет характерный запах сложных эфиров бицикло/2,2,2/октанкарбоновых кислот, хотя частично разлагается при дистилляции. Выход, рассчитанный по перегоняющему аддукту, лишь 62%. При хранении полученное соединение быстро темнеет.

Чтобы избежать разложения продукта III, совершили непосредственно после реакции циклоприсоединения и без промежуточной дистилляции, гидрирование кратной связи в аддукте III (см. синтез 8 в табл. I). Анализ полученного соединения по ИК-спектрам показал наличие нитро- и сложноэфирной групп. При хранении названного предельного нитроэфира бицикло/2,2,2/октан-карбоновой кислоты не наблюдалось столь быстрого разложения.

В случае конденсации диена I с нитроэтиленом *in situ* полученное твердое соединение представляет собой полинитроэтилен.

#### Литература

1. А.С. Онищенко. "Диеновый синтез". М., Изд-во АН СССР, 1963, 650 с.
2. А. Etienne, A. Spire et al, Bull. Soc. Chim. France, 1952, 750.
3. Р.Х. Гейвандов, Е.И. Ковшев. Ж. орг. химии, ХУП, вып. 3, 543 (1981).
4. В.В. Перекалин. "Непредельные нитросоединения", Госхимиздат. Л., 1961, стр. 22.
5. R.B. Kaplan, H. Shechter, J.Org.Chem.,26,3, 982 (1961).
6. J. Grodzinsky, A. Katchalsky et al. -- В сб.: "Международный симпозиум макромолек. хим.". Москва, 1960, стр. 221.
7. D. Ranganathan, C.B. Rao et al., J. Org. Chem.,45, 1185 (1980).
8. C.A. Grob, M. Ohta et al., Helv. Chim. Acta, 41,1191(1958)
9. А.О. Кыргасаар, В.Х. Сиилатс, Д.А. Рейлян. Реакц. способности орг. соед., ХУI, вып. 4(60), 534(1979).
10. У.Э. Ноланд. "Синтезы орг. препаратов", сб. I2, М., Изд-во "Мир", 1964, стр. 105.

УДК: 547.663

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ЗАМЕЩЕННЫХ  
ПРОИЗВОДНЫХ БИЦИКЛО/2,2,2/ОКТАНА

6. О конденсации некоторых производных 1,3-циклогексадиена  
с монозамещенными этиленами

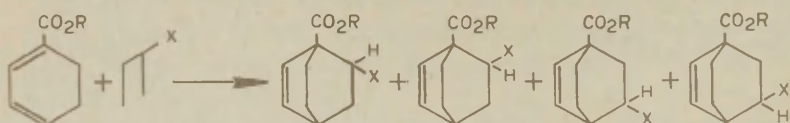
А.О. Кыргесаар, Т.Л. Тенсинг и М.Б. Нечаева  
Тартуский госуниверситет, Лаборатория химической  
кинетики и катализа, 202400 г. Тарту, Эст. ССР

Поступило 28 декабря 1984 г.

На основе анализа литературных и накопленных в нашей лаборатории экспериментальных данных о диеновой конденсации 1,3-циклогексадиена и этилового эфира 1,3-циклогексадиен карбоксильной кислоты с монозамещенными этиленами  $\text{XCH}=\text{CH}_2$  ( $\text{X} = \text{NO}_2$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{CHO}$ ,  $\text{COCH}_3$ ,  $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{CO}_2\text{H}$ ) обсуждается влияние условий реакции и природы диенофила на общий выход конденсации.

В целях получения 1-Y-2-X и 1-Y-3-X производных бицикло/2,2,2/октана, где Y = COOH или COOR и X -- варьируемый заместитель, чаще всего используется диеновый синтез, с последующим гидрированием аддукта.

В соответствии с общей схемой диенового синтеза, конденсация 1,3-циклогексадиена или его производных с различными этиленовыми диенофилами приводит к образованию бициклических аддуктов со скелетом бицикло/2,2,2/октана:



При реакции образуется смесь четырех изомеров. Определение относительных выходов последних осуществлено несколькими авторами (см., напр., I--2 и др.).

I,3-циклогексадиен реагирует со многими диенофилами уже при комнатной температуре, образуя аддукты зачастую почти с количественными выходами. Однако в случае этиленовых соединений продукт может быть получен при нагревании (см. табл. I) и обычно наблюдается параллельная димеризация исходного диена.

Димер I,3-циклогексадиена термически достаточно устойчив и образование его при высокотемпературных диеновых конденсациях существенно снижает выход основного аддукта<sup>3</sup>.

Целевой реакции диеновой конденсации всегда сопутствует также параллельно протекающая полимеризация этиленового компонента.

Скорость диеновой конденсации циклогексадиена и его производных в значительной мере зависит от природы диенофила. I,3-циклогексадиен с незамещенным этиленом реагирует при "суровых" условиях (см. табл. I). С теми диенофилами, у которых кратная связь активируется стоящим рядом заместителем (напр.,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CN}$  и др.), конденсация протекает легче, хотя и в этих случаях реакции также идут при нагревании.

Условия диенового синтеза с названными соединениями подробно не разработаны и нам известны лишь отдельные отрывочные данные.

В случае реакции I,3-циклогексадиена и его производных с монозамещенными этиленами чаще всего используется нагревание либо в колбе с обратным холодильником, либо в запаянных

ампулах при различных температурах (см. табл. I и 2).

Для получения 1-У-2-Х и 1-У-3-Х производных бицикло/2,2,2/октана практическое значение имеет общий выход стадии диеновой конденсации.

Исходя из информации, найденной в литературе и накопленной в нашей лаборатории, в настоящей работе сделана попытка выяснения зависимости выхода названной стадии от строения реагирующего диенофила, как и диена.

Таблица I

Данные о диеновой конденсации I,3-циклогексадиена с этиленом и замещенными этиленами  $\text{XCH} = \text{CH}_2$

X в диенофиле		Условия реакции	Выход, %
		методика, темп., время	ссылка
	H	давл., 250°C, 24 ч. 50 атм.	56/4/
I	$\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	а) 160--170°C, 12 ч.	88/5/
II	CN	б) 120°C	80/6/
III	ONO	а) 100°C, 8 ч.	80/7/
IV	$\text{COCH}_3$	а) 140°C, 8--10 ч.	50/8/
V	$\text{NO}_2$	б) кипячение смеси, 1 ч.	33/9/

Методика а) запаянная ампула

Методика б) нагревание с обратным холодильником

#### Экспериментальная часть

Этиловый эфир I,3-циклогексадиен карбоксильной кислоты (I) синтезировали по методу Гроба и Ота<sup>14</sup> (см. 10).

Диенофилы I--III и VI марки "чда" тщательно сушили известными методами и использовали только в свежеперегнанном виде.

Нитроэтилен (V) был получен дегидратацией 2-нитроэтанола с фталевым ангидридом<sup>15</sup> (см. 16).



Таблица 2

Данные о диеновой конденсации этилового эфира  
I,3-циклогексадиен карбоксильной кислоты с за-  
мещенными этиленами  $\text{XCH} = \text{CH}_2$

Для диенофилов I--III соотношение диенофил : диен = 4:1,  
для У и VI -- 1,2:1, соответственно.

X в диено- филе	Данная работа*		Литературные данные	
	Условия ре- акции	Выход, %	Условия ре- акции	Выход, %
I $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	а) $140^\circ\text{C}$ ; 24 ч.	77+ 3	б) $120^\circ\text{C}$ ; 24 с.	50/I, 10/
II CN	а) $140^\circ\text{C}$ ; 24 ч.	79+ 2	а) $170^\circ\text{C}$ ; 9 ч.	73/II/
III CHO	а) $140^\circ\text{C}$ ; 24 ч.	72+ 2	б) $150^\circ\text{C}$ ; 90 ч.	47/12/
IV $\text{COCH}_3$			а) $140^\circ\text{C}$ ; 18 ч.	89/2/
У $\text{NO}_2$	в) $80^\circ\text{C}$ 24 ч.	76+14		
VI $\text{CO}_2\text{H}$	а) $140^\circ\text{C}$ ; 24 ч.	27+ 2	б) $150\text{--}165^\circ\text{C}$ 78 ч.	24,8 /13/

\* Выходы рассчитывались как средние для 2--4 синтезов.

Методики: а) нагревание в запаянной ампуле в атмосфере арго-  
на

б) нагревание с обратным холодильником

в) нагревание в атмосфере аргона в среде безвод-  
ного бензола.

#### Методика а) для диеновой конденсации

0,023 моля диена, 0,092 моля диенофила в присутствии 0,04 г гидрохинона (ингибитор полимеризации) в инертной атмосфере сухого аргона в запаянной стеклянной ампуле нагревали при температуре  $140^{\circ}\text{C}$  в течение 24 ч. Реакционная смесь занимала  $1/3$  до  $1/2$  от объема ампулы.

Аддукты I--III перегонялись в вакууме и анализировались. Определялись физические константы и регистрировались ГЖ хроматограммы.

Физические константы соответствовали литературным.

По данным ГЖХ аддукты I--III представляли собой смесь четырех изомеров. Вычислялся общий выход.

Для ГЖХ использовался хроматограф "Вырухром" А-I с колонкой  $3\text{ м} \times 2\text{ мм}$ , наполненной ХЕ-60 (5%) при температуре  $200^{\circ}\text{C}$ , газ-носитель -- азот.

В случае диенофила VI получалась I,2-дикарбоксильная кислота бицикло/2,2,2/октана, которая перекристаллизовывалась из бензола и имела т. пл.  $202\text{--}203^{\circ}\text{C}$  (лит.<sup>13</sup>  $202\text{--}204$ ).

#### Методика в) для диеновой конденсации

Использовалась в случае нитроэтилена (У). Синтез проводили в атмосфере аргона в среде безводного бензола при  $80^{\circ}\text{C}$ . Нагреванием смеси в течение 24 часов была получена маслянистая жидкость темп. кип.  $122^{\circ}\text{C}/1\text{--}2\text{ мм рт. ст.}$  (для методики синтеза см. ссылку I6).

#### Обсуждение результатов

В данной работе исследовалась конденсация этилового эфира-I,3-циклогексадиенкарбоксильной кислоты с замещенными этиленами в тождественных экспериментальных условиях, с целью получения качественной картины о влиянии природы диенофила на исследуемую реакцию. Использовалась ампульная методика при температуре  $140^{\circ}\text{C}$ . Исключением была реакция с нитроэтиленом, поскольку при  $140^{\circ}\text{C}$  происходило сильное разложение и полимеризация продуктов.

Из представленных данных (см. табл. 2) видно, что с

замещенными этиленами  $XCH = CH_2$  ( $X = CO_2C_2H_5, CN, CHO$ ) в тождественных экспериментальных условиях аддукты образуются с выходом 70--80%. Гораздо быстрее протекает реакция при  $X = NO_2$  (реакцию проводили при  $80^\circ C$  и в среде безводного бензола), а всего медленнее реакция для  $X = CO_2H$  (выход лишь 25%). Такой же порядок наблюдался при изучении взаимодействия различных диенофилов этиленового ряда с бензофуранами<sup>17</sup>. Скорость реагирования падала в ряду:

нитроэтилен > акрилонитрил > акролеин > метилвинил-кетон > акриловая кислота.

В последнее время исследовалась реакция конденсации 1,4-диэтоксид-1,3-циклогексадиена с некоторыми замещенными этиленами<sup>18</sup>. По данным, представленным в этой работе, активность диенофила падает в следующем порядке: нитроэтилен акрилонитрил акролеин.

Такой порядок, в общем, согласуется донорно-акцепторными свойствами монозамещенных этиленов.

В случае диена этиловый эфир 1,3-циклогексадиен карбоксильной кислоты несколько менее активен, чем незамещенный 1,3-циклогексадиен.

#### Литература

1. J. Kazan, F.D. Greene, J. Org. Chem., 28, 2965 (1963).
2. G.L. Buchanan, N.B. Kean et al., Tetrahedron, 31, 1583 (1975).
3. А.С. Онищенко, "Диеновый синтез". М., Изд-во АН СССР, 1963, 650 с.
4. H.M. Walborsky, D.F. Loncrini, J. Amer. Chem. Soc., 76, 5396 (1954).
5. R. Seka, O. Tramposch, Ber., 75, 1379 (1942).
6. K. Alder, G. Heimbach et al., Ber., 91, 1516 (1958).
7. Б.А. Казанский, П.И. Забеженская. ДАН СССР, 72, 57(1950).
8. А.А. Петров. ЖОХ, II, 309(1941).
9. W.O. Wildman, D.R. Saunders, J. Org. Chem., 19, 381(1954).
10. А.О. Кыргесаар, В.Х. Сиилатс, Д.А. Рейлян. Реакц. спосб. собн. орг. соедин., XVI, вып. 4(60), 534(1979).

- II. Z. Friedl, J. Napala, O. Exner, Collect. Czechoslov. Chem. Commun., 44, 2928 (1979).
- I2. I. Tabushi, Z. Yoshida et al., Bull. Chem. Soc. Japan, 47, 3079 (1974).
- I3. P. Scheiner, K.K. Schmiegell et al., J. Org. Chem., 28, 2960 (1963).
- I4. C.A. Grob, M. Ohta et al., Helv.Chim.Acta, 41, 1191(1958).
- I5. В.В. Перекалин. "Непредельные нитросоединения". Госхимиздат. Л., 1961, с. 22.
- I6. А.О. Кыргесаар, Н. Иохансон et al., этот сборник, стр. 467.
- I7. A. Etienne, A. Spire et al, Bull. Soc. Chim. France, 1952, 750.
- I8. Р.Х. Гейвандов, Е.И. Ковшев. Ж. орг. химии, ХУШ, вып. 3, 543(1981).

## СО Д Е Р Ж А Н И Е

В.Д. Орлов, Ю.Н. Суров, Е.И. Михе- дыкина, О.А. Ноделъман, А.Д. База- влук, В.Ф. Лаврушин. Циклические не- предельные кетоны. IУ.* Относительная основность арилиденпроизводных бензоциклоалканонов и их ге- тероаналогов. ....	375
Т.Ю. Ю р и а д о. Пакет программ для машинного хране- ния и автоматического поиска корреляционных урав- нений и вычисления констант скорости и равновесия. 2. Алгоритм поиска индекса реакционной серии из массивов идентификации по кодам реакции и замест- ителей. ....	387
Т.Ю. Ю р и а д о. Пакет программ для машинного хране- ния и автоматического поиска корреляционных ура- внений и вычисления констант скорости и равнове- сия. 3. Алгоритм поиска растворителя и темпера- туры. ....	399
Т.Ю. Ю р и а д о. Пакет программ для машинного хране- ния и автоматического поиска корреляционных ура- внений и вычисления констант скорости и равнове- сия. 4. Алгоритм вычисления констант скорости и равновесия по данным поиска реакционной серии. Краткое руководство по использованию программы... 4I7	417
Ж.П. П и с к у н о в а, В.Н. М а т в и е н к о, А.Ф. П о п о в. Кинетика взаимодействия $\alpha$ -га- логендезоксibenзоинов с алифатическими аминами. I. Влияние структуры амина. ....	430



- Ж.П. П и с к у н о в а, А.Ф. П о п о в, В.Н. М а т-  
в и е н к о. Кинетика взаимодействия  $\alpha$ -галоген-  
дезоксibenзоинов с алифатическими аминами. 2. Вли-  
яние среды, температуры и природы уходящей группы  
в субстрате. .... 439
- А.Э. П и х л, Т.П. К а н г е р, А.И. Т а л ь в и к.  
Исследование кинетики ионизации нитроалканов в  
смешанных растворителях. IX. Фенилнитрометан в  
смесях вода -- диметилсульфоксид и вода -- диме-  
тилформамид. .... 447
- Ю.Е. С а п о ж н и к о в, Я.Б. Я с м а н, Т.Г. С у-  
х а н о в а, В.А. Д а н и л о в. Электронные  
взаимодействия в хлорсодержащих гетероцикличес-  
ких соединениях. I. Аминопроизводные 2,4,6-три-  
хлор-1,3,5-триазины. .... 453
- А.О. К ы р г е с а а р, Ю.Е. В а р е с, А.И. М ю -  
р а у с. Изучение реакционной способности заме-  
щенных производных бицикло/2,2,2/октана. 4. Ис-  
следование реакции селективной деоксигенизации  
диэтил-2,5-диоксибицикло/2,2,2/октан-1,4-дикар-  
боксилата. .... 460
- А.О. К ы р г е с а а р, Н.Я. И о х а н с о н,  
И.К. А н н у с. Изучение реакционной способности  
замещенных производных бицикло/2,2,2/октана.  
5. Конденсация этилового эфира 1,3-циклогексади-  
ен-карбоновой кислоты с нитроэтиленом. .... 467
- А.О. К ы р г е с а а р, Т.Л. Т е н с и н г и  
М.Б. Н е ч а е в а. Изучение реакционной способ-  
ности замещенных производных бицикло/2,2,2/окта-  
на. 6. О конденсации некоторых производных 1,3-  
циклогексадиена с монозамещенными этиленами,.... 473

## ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

1. Статья должна быть написана с краткостью, совместимой с ясностью изложения, окончательно отредактирована и оформлена. Статья является оригиналом для печати.
2. Текст должен быть напечатан на белой бумаге стандартного формата через 1,5 интервала с одной стороны листа и занимать вместе с рисунками и таблицами площадь в пределах 15,5 см по горизонтали и 23,5 см по вертикали. Статья должна быть напечатана на машинке с тщательно очищенным шрифтом, печать должна быть четкой и контрастной, но не слишком жирной. На первой странице статьи следует оставить сверху два пустых ряда для названия сборника.
3. Математические символы, напр.  $\log$ ,  $\max$ , а также химические элементы и латинские названия журналов, книг и т.д. вписываются по возможности на машинке.
4. Для каждого рисунка необходимо оставить место среди текста над соответствующей подписью. Рисунки следует приложить четко выполненными на миллиметровой бумаге в масштабе 2:1 по отношению к оставленному в тексте месту. Рисунки пронумеровать.
5. Каждая работа должна сопровождаться направлением учреждения, в котором она выполнена, двумя рецензиями и актом экспертизы.
6. Сборник издается на двух языках -- русском и английском; необходим поэтому идентичный русскому текст статьи на английском языке.
7. В английском варианте статьи:
  - а) в цифрах вместо запятой следует ставить точку (например, 10.5 вместо 10,5);

- б) в заголовке статьи, а также в списке литературы, перед последней фамилией ставится "and", если число авторов больше двух, то перед "and" ставится запятая, все слова в заголовках (например, таблиц) пишутся с большой буквы;
- в) следует придерживаться американской транскрипции слов, допускающих разнонаписание (например, "ionization", а не "ionisation", "center", а не "centre", "behaviour", а не "behaviour" и т.д.).
8. Ссылки на литературные источники даются в соответствии с правилами "Chemical Abstracts".
9. При ссылках в английском варианте статьи на выпуски настоящих сборников, вышедших до 1975 года, название сборника следует писать в виде "Reakts.sposobn.organ.soedin.", после 1975 года -- "Organic Reactivity".
10. Авторы, испытывающие затруднения при переводе на английский язык, могут обратиться за помощью в редакцию.

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.

Том XXI. Вып. 4(76). Декабрь 1984.

На русском языке.

Тартуский государственный университет.

ЭССР, 202400, г.Тарту, ул.Кликооли, 18.

Ответственный редактор В. Палы.

Подписано к печати 05.04.1985.

МВ 03567.

Формат 60x84/16.

бумага писчая.

Машинопись. Ротапринт.

Условно-печатных листов 6,51.

Учетно-издательских листов 5,84. Печатных листов 7,0.

Тираж 400.

Заказ 341.

Цена 90 коп.

Гипография ТГУ, ЭССР, 202400, г.Тарту, ул. Пялсона, 14.

90 коп.